N° d'ORDRE : 179

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGENIEUR

PAR

Jean-Marie ACQUACALDA

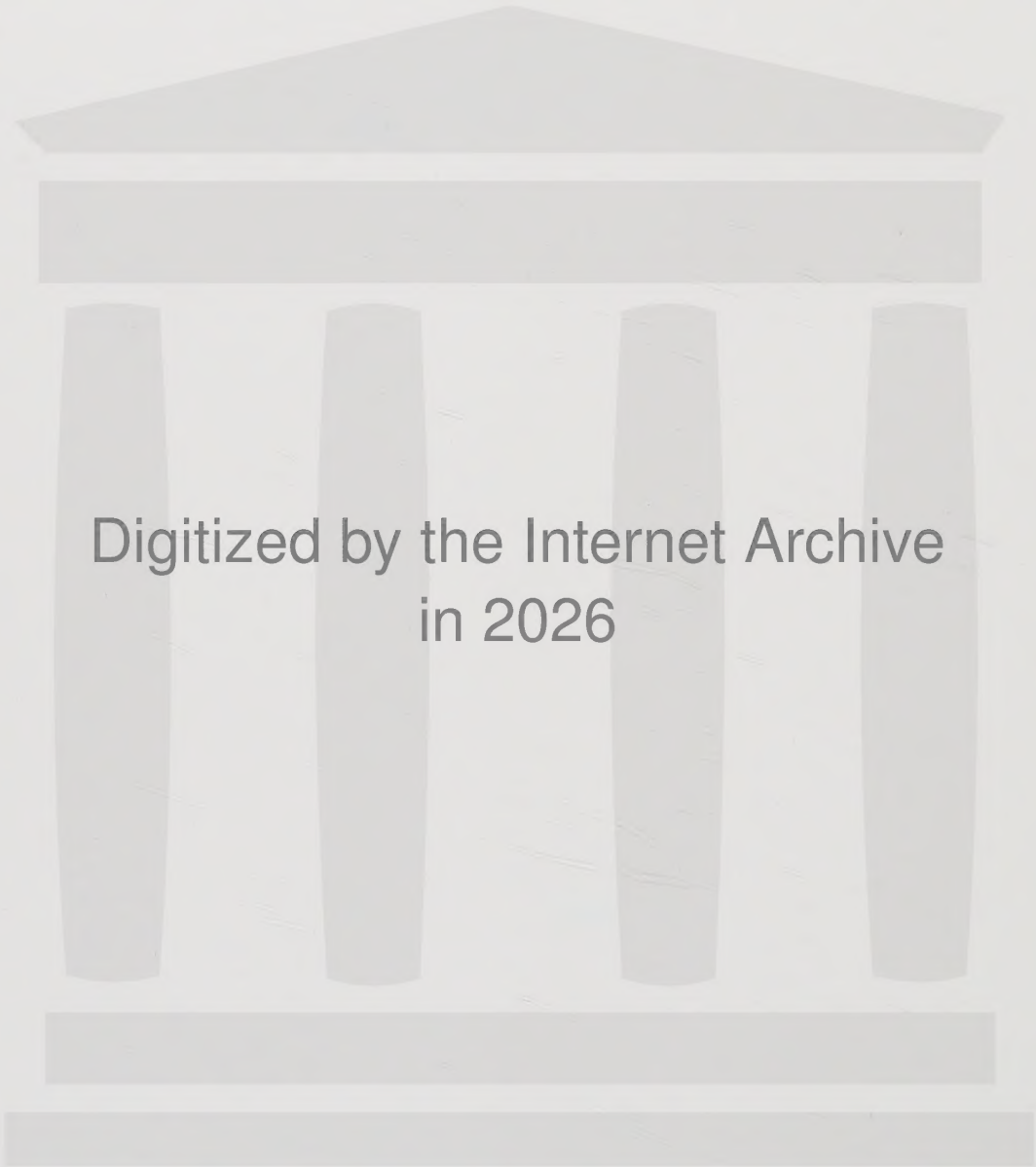
INGENIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

SYNTHESE DE RESINES ADHESIVES RADIORETICULABLES
DE TYPE POLYEPOXYDE MODIFIE

Soutenue le 19 octobre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. LALANDE,	Professeur, Directeur de l'Ecole Nationale Superieure de Chimie de Bordeaux	President
M. LASCOMBE,	Professeur	Examinateurs
C. FILLIATRE,	Maitre de Conferences	
F. BALESTIC,	Docteur - Ingenieur	

— 1972 —


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0025

N° d'ORDRE : 179

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGENIEUR

PAR

Jean-Marie ACQUACALDA

INGENIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

SYNTHESE DE RESINES ADHESIVES RADIORETICULABLES
DE TYPE POLYEPOXYDE MODIFIE

Soutenue le 19 octobre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. LALANDE,	Professeur, Directeur de l'Ecole Nationale Superieure de Chimie de Bordeaux	President
M. LASCOMBE,	Professeur	Examinateurs
C. FILLIATRE,	Maitre de Conferences	
F. BALESTIC,	Docteur - Ingenieur	

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère.

A Monsieur G. GIANINETTO.

AVANT-PROPOS

Le présent ouvrage constitue l'achèvement d'un stage de trois ans à l'Antenne Chimie du C.E.A./C.E.S.T.A. proposé par l'I.N.S.T.N. que je tiens ici a remercier pour les conditions de travail qu'il a pu ainsi me procurer.

C'est sous la direction de Monsieur le Professeur LALANDE que ces travaux ont pu être menés à bien. Je me permets de l'assurer de mon respectueux attachement pour la bienveillance dont il a su toujours faire preuve à mon égard non seulement en ces circonstances mais également lors de ma scolarité à l'E.N.S.C.B.

Monsieur BALESTIC par ses conseils judicieux a su coordonner mes travaux ; qu'il trouve ici témoignage de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur LASCOMBE a bien voulu faire partie de mon Jury ; ; je le prie d'accepter mes respectueux remerciements.

Il m'est agréable ici de mentionner combien j'ai été sensible à l'attention qu'a porté Monsieur FILLIATRE à l'avancement de mes travaux, aussi suis-je très heureux de le trouver parmi mon Jury.

Enfin, je ne saurais oublier les membres de l'Antenne Chimie qui m'ont si vite considéré comme un des leurs.

Monsieur BEX en particulier s'était vu chargé de mon apprentissage sur le centre, je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour la patience dont il a su faire preuve.

Que tous ceux qui ont accordé intérêt à cette thèse sachent combien j'ai été touché par leur contribution.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - MODIFICATION DE RESINES COMMERCIALES

I - Principe de la modification 3
II - Réactions secondaires 4
A) - Estérification des groupes hydroxyles 4
B) - Action du groupement époxyde sur la fonction - OH 4
C) - Addition d'eau sur l'époxyde 4
D) - Polyéthérification des époxydes 5
E) - Polymérisation prématurée de l'acide acrylique 5
III - Conditions de synthèse 5
A) - Appareillage 5
B) - Mise en oeuvre 5
C) - Température 7
D) - Catalyseur 7
IV - Dosages 8
A) - Dosage d'acide 8
B) - Dosage des époxydes 8
C) - Dosage des doubles liaisons acryliques 9
V - Produits obtenus 11
A) - Modification de l'ARALDITE AW 106 11
B) - Modification de l'EPON 827 13
C) - Modification de l'EPON 812 15
D) - Modification de l'EPON 871 17

DEUXIEME PARTIE - SYNTHESE DE RESINES ORIGINALES

I - Principe de la synthèse 21
A) - Idée directrice 21
B) - Réactions secondaires 22
1) - Condensation de la fonction époxyde sur un alcool secondaire 22
2) - Polyéthérification des époxydes 22
3) - Polymérisation thermique des doubles liaisons acryliques 22

C) - Mécanisme envisagé et choix du catalyseur 22

II - Etude et caractérisation des réactifs 25

A) - Acrylate de glycidyle 25

1) - Purification 25

2) - Spectre de masse 25

3) - Spectre infrarouge et attribution des bandes 29

B) - Bisphénol A : bis(hydroxy.4 phényl)2,2 propane 33

C) - Produits dérivés 33

III - Conditions opératoires 38

A) - Appareillage 38

B) - Mise en oeuvre 38

C) - Modes de dosage 38

1) - Voie chimique 38

2) - Voie infrarouge 39

IV - Mode de synthèse - Etude cinétique 39

A) - Condensation du bisphénol A sur l'acrylate de glycidyle 39

B) - Autres synthèses 42

1) - Synthèse du produit B.A.G.' 42

2) - Synthèse du produit $B.A.G._F$ 44

3) - Utilisation du dihydroxy biphényle 4.4' 44

C) - Condensation de l'hydroquinone sur l'acrylate de glycidyle 44

V - Modes de purification 47

A) - Elimination des réactifs 47

1) - Elimination de l'acrylate de glycidyle 48

2) - Elimination du diphénol 48

3) - Extraction du solvant 48

B) - Fractionnement de la résine 49

1) - Masse moléculaire en nombre 49

2) - Mesure de dispersion des masses ; chromatographie par perméation de gel 50

C) - Conclusion 54

VI - Caractérisation des composés B.A.G. 55

A) - Produit B.A.G. 55

1) - Mesure de masses moléculaires 55

2) - Spectre infrarouge 56

3) - Conclusion 61

B) - Produit B.A.G.' 61

1) - Mesure de masses moléculaires 61

2) - Spectre infrarouge 62

3) - Conclusion 62

C) - Produit $B.A.G._F$ 62
1) - Mesure de masses moléculaires 62
2) - Spectre infrarouge 63
3) - Conclusion 63
D) - Produit H.A.G. 63
1) - Mesure de masses moléculaires 63
2) - Spectre infrarouge 64
3) - Formule proposée
E) - Comparaison entre le produit B.A.G. et l'EPON 827 64

TROISIEME PARTIE - ETUDE DU COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION GAMMA DES RESINES SYNTHETISEES

I - Effet des rayonnements ionisants - Idée directrice 67

II - Caracterisation infrarouge de la conversion des doubles liaisons acryliques 67
A) - Techniques opératoires 67
1) - Disposition de l'échantillon 67
2) - Spectromètres infrarouges 68
3) - Conditions d'irradiation 68
B) - Etude de l'évolution des spectres infrarouges sous irradiation 68
C) - Evolution du taux de liaisons acryliques 77
1) - Mode de dosage 77
. ARALDITE AW 106 modifée 79
. EPON 827 modifiée 81
. EPON 812 modifiée 83
. EPON 871 modifiée 85
. Produit B.A.G. 87
. Produit B.A.G.' 89
. Produit $B.A.G._F$ 91
. Produit H.A.G. 93
2) - Etude synoptique des différentes courbes 95
III - Caracterisation de la réticulation - Mesure du taux d'insoluble 97
. ARALDITE AW 106 modifiée 99
. EPON 827 modifiée 101
. EPON 812 modifiée 103
. EPON 871 modifiée 105
. Produit B.A.G. 107
. Produit B.A.G.' 109
. Produit $B.A.G._F$ 111
. Produit H.A.G. 113

IV - Propriétés adhésives 115
A) - Techniques opératoires 115
B) - Résultats 115
V - Conclusion 117

CONCLUSION 119

BIBLIOGRAPHIE 121

--oOo--

INTRODUCTION

On connait les remarquables caractéristiques des résines polyépoxydes qui sont d'un emploi très étendu dans le domaine des adhésifs.

Malheureusement, ces résines présentent un certain nombre d'inconvénients :

- nécessité de "préparation" de la résine avant sa mise en oeuvre par l'incorporation d'un "durcisseur" entraînant le pontage des molécules de résine (Polyamines, diisocyanates, anhydrides d'acides ...)
- temps de durcissement de l'ordre de 24 heures à température ordinaire.
- durée de vie trop courte pour une application correcte sur de grande surfaces.
- défaut de compatibilité avec certains supports.

Le but de cette étude a été de mettre au point des résines adhésives sans solvant dérivées de ces dernières libérées des contingences précédentes par l'utilisation du durcissement radiochimique.

Cette technique conduit, en effet, à supprimer l'incorporation du durcisseur chimique et permet d'obtenir un durcissement plus rapide.

L'irradiation directe des résines commerciales ne conduit à aucun durcissement si ce n'est avec des doses extrêmement élevées.

Il n'en est pas de même des monomères acryliques particulièrement aptes à la polymérisation radiochimique.

.../...

L'adjonction d'un motif acrylique à ces résines a été alors entreprise. Celle-ci s'est d'abord effectuée sur des résines commerciales par utilisation de la réactivité de l'acide acrylique sur les groupements époxydes.

Cependant, les critères de pureté paraissant insuffisants pour tenter une approche des phénomènes de l'adhésion une synthèse organique de composés purs a été mise au point.

Parvenu à ce stade, le comportement sous irradiation des résines synthétisées a été étudié et la complexité du phénomène a été alors mise en évidence.

PREMIERE PARTIE

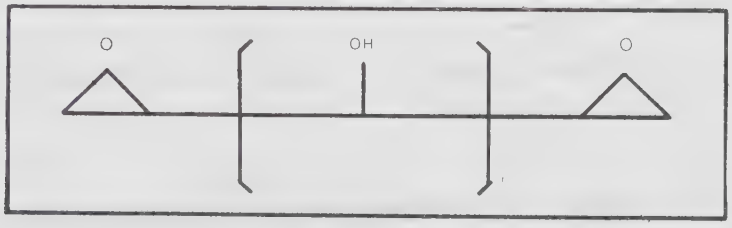
MODIFICATION DE RESINES COMMERCIALES

I - PRINCIPE DE LA MODIFICATION

Cette modification utilise la réactivité du groupement époxyde vis-à-vis d'une fonction acide.

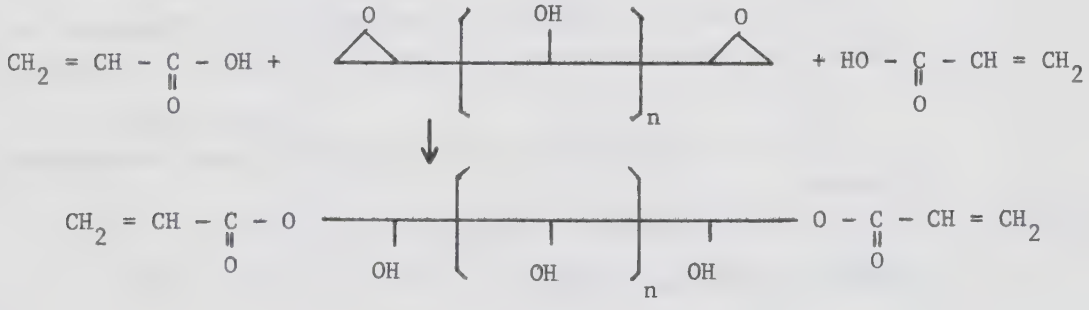
L'action de l'acide acrylique sur diverses résines polyépoxydes permet ainsi de leur adjoindre un motif sensible aux rayonnements ionisants.

Les résines polyépoxydes peuvent être représentées dans le cas le plus général de la façon suivante :



avec $0 < n < 12$

On peut donner alors une représentation simple de la modification envisagée :



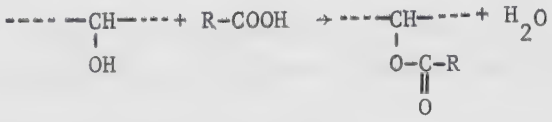
La présence des liaisons acryliques aux deux extrémités de la chaîne laisse prévoir la formation d'un réseau tridimensionnel sous irradiation γ.

.../...

II - REACTIONS SECONDAIRES

Il faut cependant tenir compte d'un certain nombre de réactions secondaires (1).

A) - Estérification des groupes hydroxyles

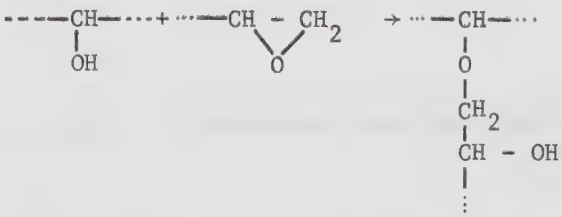


(I)

Cette réaction se remarque d'ailleurs lors des synthèses en raison de la condensation de vapeur d'eau sur les couvercles de réacteur.

Cette réaction n'est donc pas négligeable (1) mais elle n'est pas génante puisqu'elle adjoint un motif acrylique à la chaîne ce qui est le but recherché.

B) - Action du groupement époxyde sur la fonction - OH

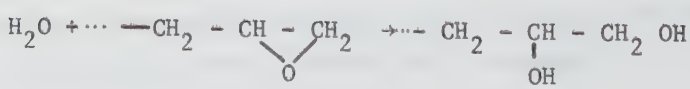


(II)

Cette réaction a une vitesse comparable à la précédente et peut être génante car elle entraîne une réticulation partielle du produit.

Il faut encore envisager deux autres réactions secondaires moins importantes.

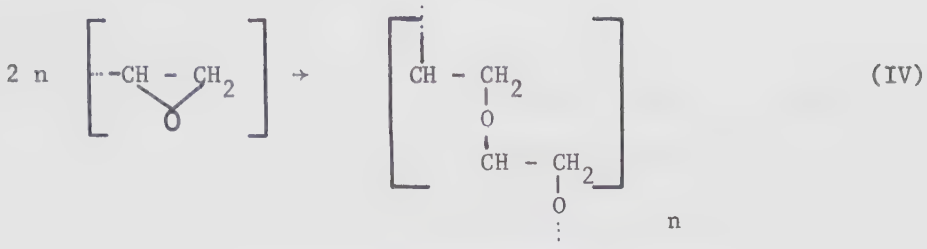
C) - Addition d'eau sur l'époxyde



(III)

.../...

D) - Polyéthérification des époxydes



(IV)

Cette réaction peut entraîner une "gélification" du produit dans certaines conditions (catalyse par amine tertiaire, acide de Lewis : BF_3..)

E) - Polymérisation prématurée de l'acide acrylique

La modification exige donc l'utilisation d'un catalyseur sélectif.

III - CONDITIONS DE SYNTHESE

A) - Appareillage

La synthèse s'effectue dans un réacteur à quatre tubulures muni d'un agitateur à passage étanche (joint torion), d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome (figure 1).

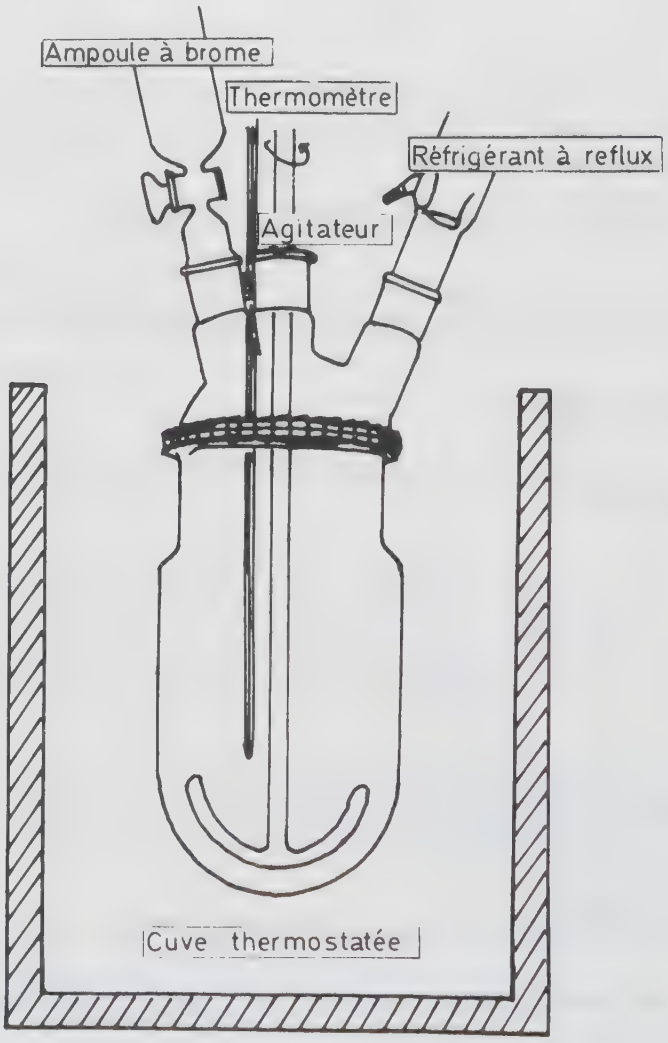
La température du milieu réactionnel est maintenue par un bain d'huile thermostaté.

B) - Mise en oeuvre

Les réactifs sont employés en quantités stoechiométriques calculées à partir du taux d'époxyde.

La résine est en général placée dans le corps du réacteur. Lorsque celle-ci a atteint la température adéquate, l'acide contenant son inhibiteur est versé très lentement par l'intermédiaire d'une ampoule à brome.

.../...



MODE DE SYNTHESE : APPAREILLAGE

Figure (1)

Le catalyseur est dissous dans l'acide évitant ainsi une concentration locale trop élevée.

C) - Température

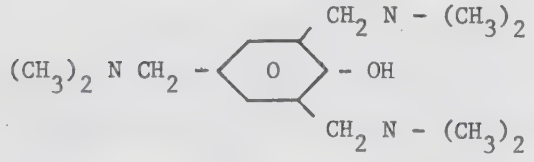
Elle accroit nettement la vitesse de réaction comme le montrent les dosages. Cependant, en raison du caractère exothermique de la réaction une température de bain trop élevée peut entraîner des surchauffes internes responsables de l'homopolymérisation thermique de l'acide acrylique. C'est ainsi que l'on ne peut normalement dépasser une température de 80°C.

Cette limite est d'autant plus rigoureuse que les quantités préparées sont importantes (effet de masse).

D) - Catalyseur

Ce dernier se révèle indispensable pour augmenter la sélectivité de la modification au détriment des réactions acide - hydroxyle et hydroxyle - hydroxyle.

Le D.M.P. 30 utilisé s'est révélé satisfaisant.



. D.M.P. 30 : Tri(diméthylaminométhyl)2,4,6 phénol.

Ce catalyseur bien que très actif facilite également la formation du polyéther (réaction secondaire (IV)).

La concentration de 0,5 % à 1 % n'a pu être dépassée sans entraîner une gélification à plus ou moins long terme.

.../...

IV - DOSAGES

A) - Dosage d'acide

- Voie chimique

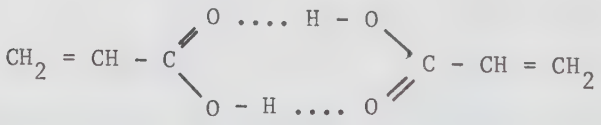
Ce dosage donne de précieux renseignements sur l'avancement de la réaction malgré sa grande simplicité.

Il suffit, en effet, de dissoudre des prélèvements (0,1 à 0,3 g) dans environ 10 cc de méthyléthylcétone puis de neutraliser par de la potasse alcoolique 0,1 N.

La neutralisation est indiquée par le virage du rouge de crésol (PH : 7 à 8,8).

- Spectrophotométrie infra-rouge

Le dosage de l'acide acrylique libre par cette méthode est très délicat et a dû être abandonné. En effet, les molécules d'acide sont dimérisées dans une proportion dépendant de la dilution.



De plus, le peu de différence entre les bandes caractéristiques de l'acide libre et de l'acide estérifié nécessite l'utilisation d'un spectrophotomètre très dispersif.

B) - Dosage des époxydes

- Voie chimique

La méthode de JUNG et KLEEBERG (3) a été utilisée. Elle consiste à ouvrir un époxyde par un acide fort puis à doser cet acide par différence au moyen de potasse alcoolique.

.../...

Ce dosage ne pourra s'appliquer si des groupes voisins possèdent une réactivité non négligeable vis-à-vis des acides. C'est ainsi que la présence de groupements hydroxyles dans les résines époxydes peut majorer ce dosage ce qui nous a amené à limiter le temps de traitement par l'acide fort.

De plus, il est à noter que du fait du mode de dosage en retour de l'acide fort, l'acide acrylique libre doit être neutralisé au préalable. Le dosage préliminaire de celui-ci en fournit l'occasion.

Il suffit donc, après le dosage d'acide, d'ajouter l'acide fort (HCl 0,3 N) puis de le doser une demi-heure après par de la potasse alcoolique 0,1 N.

- Spectrophotométrie infra-rouge

Une étude bibliographique nous a permis de constater l'abondance des références sur les spectres infra-rouges des résines époxydes.

Les travaux de SERBOLI (4) et DANNENBERG (5) nous ont été fort utiles.

La bande d'absorption à 9,14 µ représentant la vibration de déformation symétrique du cycle époxyde fournit un moyen de dosage commode dont la précision est fonction des résines à doser (difficulté éventuelle à définir un "background" correct).

C) - Dosage des doubles liaisons acryliques

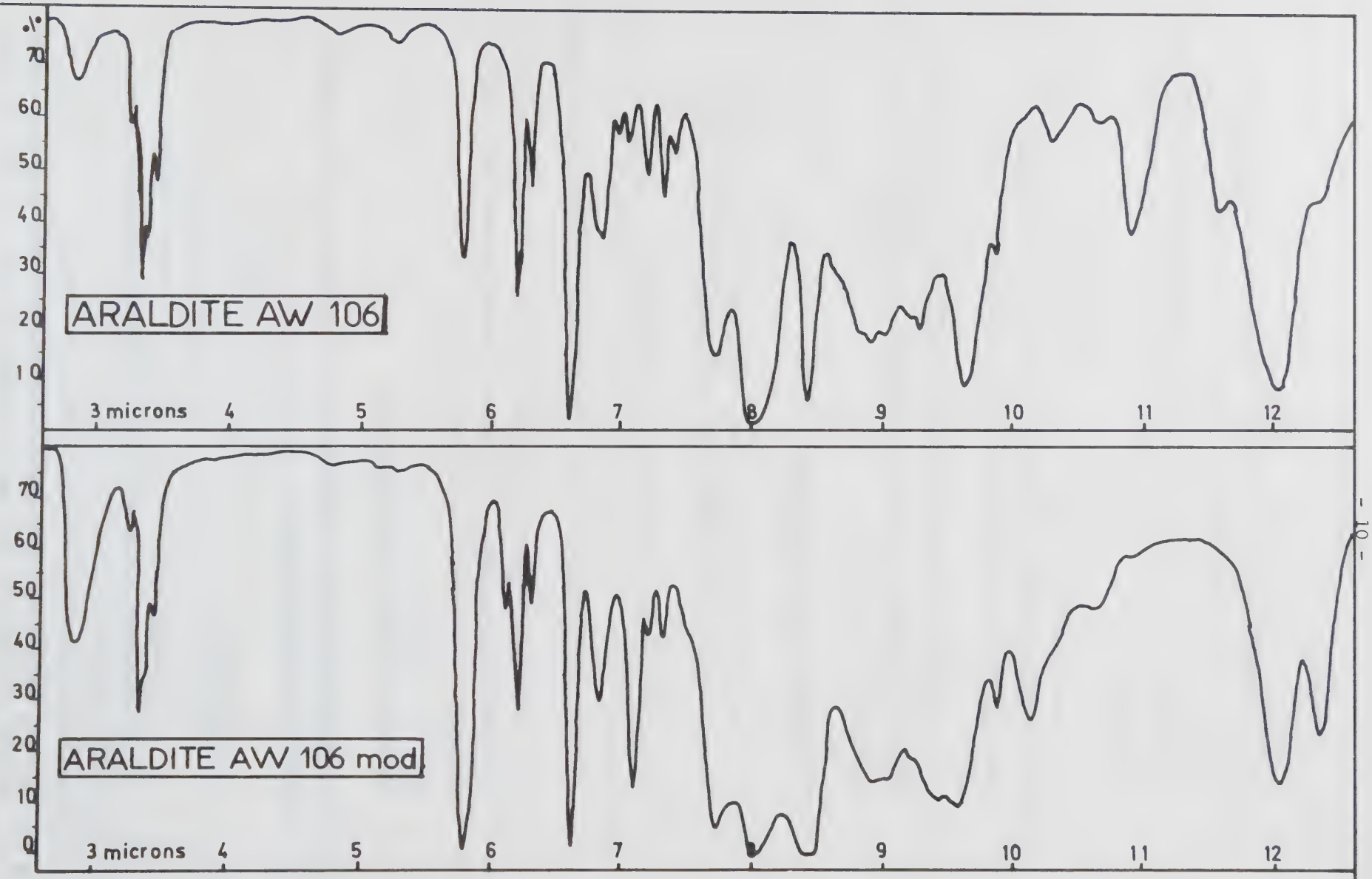
Ce dosage permet de vérifier qu'il ne se produit pas de polymérisation thermique prématurée.

- Voie chimique

Ce dosage peut se faire par addition de n-dodécyl mercaptan sur la liaison acrylique en milieu alcalin et dosage en retour par l'iode en milieu acide (6).

En fait, dans ce cas précis les résultats sont tout à fait aléatoires car le solvant alcoolique de l'acide entraîne une certaine hydrolyse

.../...



Etude IR de la modification de l'ARALDITE AW 106 par l'acide acrylique

Figure (2)

des esters et de plus l'hydroquinone favorise l'oxydation du mercaptan.

- Dosage par infra-rouge

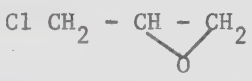
Différentes bandes d'absorption peuvent être utilisées. Le pic à 6,09 - 6,38 μ : ν (C = C Acrylique) peut être gêné par les doubles liaisons aromatiques (6,24 - 6,34 - 6,62 μ). Aussi a-t-on utilisé avec succès le pic à (10,17 μ) caractéristique du groupement = CH_2 en bout de chaîne et surtout celui à 12,4 μ : γ (= CH Acrylique) voisin d'un γ (= CH Aromatique) à 12 μ, caractéristique des cycles parasubstitués. On peut ainsi vérifier la constance de la concentration en doubles liaisons acryliques, la bande γ(= CH) aromatique permettant un calibrage très précis des spectres.

V - PRODUITS OBTENUS

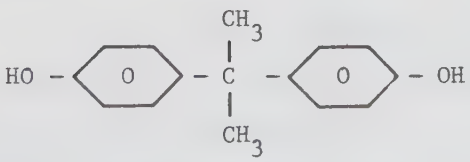
Les résines modifiées ont été des produits C.I.B.A. et SHELL prenant respectivement l'appellation de résines "ARALDITE" et "EPIKOTE".

A) - Modification de l'ARALDITE AW 106

Il s'agit d'une résine classique provenant de la condensation en milieu basique de l'épichlorhydrine :

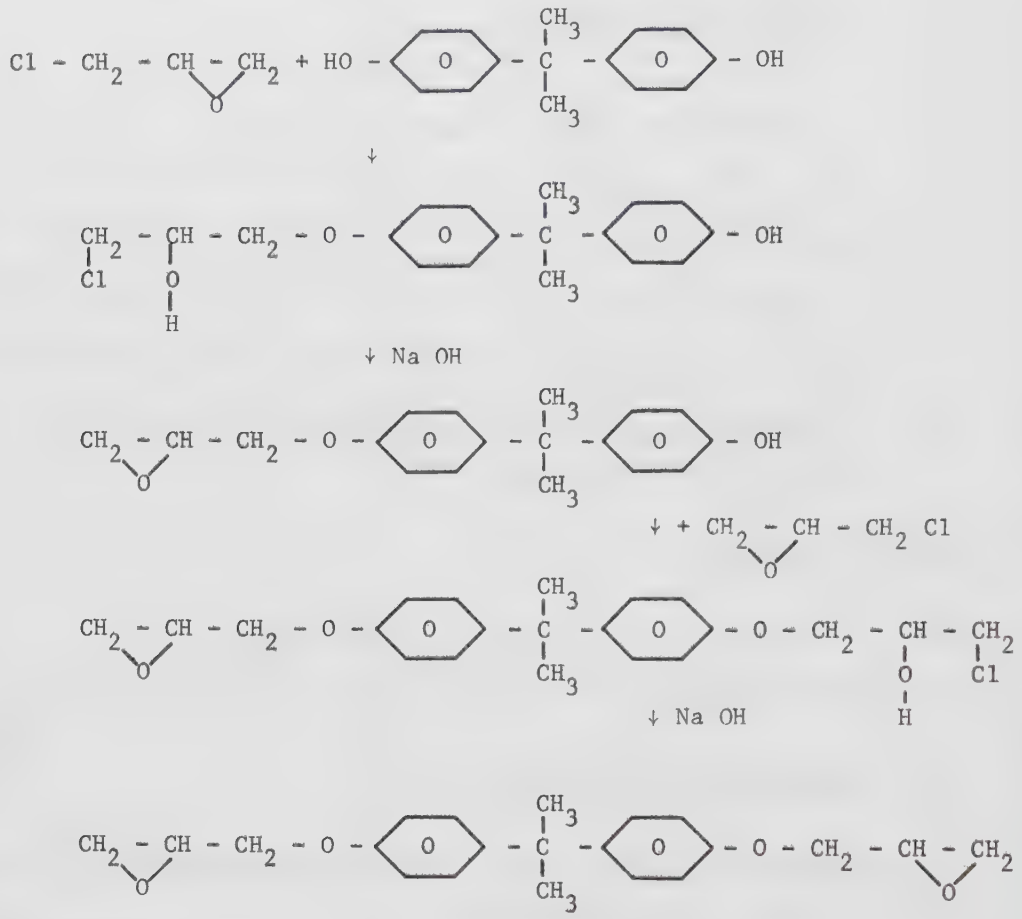


sur le bisphénol A : bis(4 hydroxyphényl)2,2 propane.

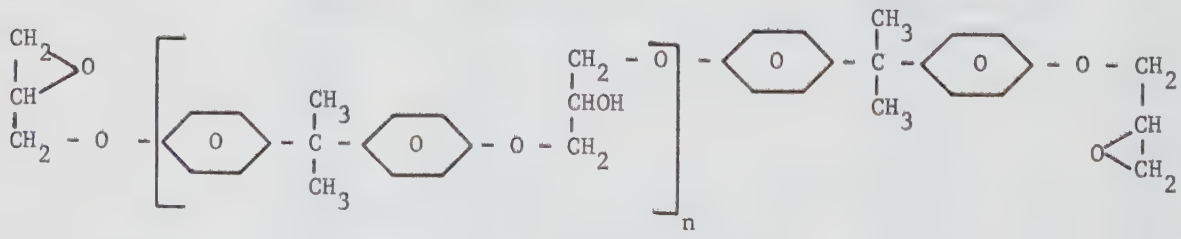


.../...

Le mécanisme de la synthèse est le suivant :



puis, par action successive et alternative du diphénol et de l'épichlorhydrine :



n sera plus ou moins élevé selon que la réaction sera plus ou moins poussée.

.../...

Dans le cas de l'ARALDITE AW 106 une mesure de l'indice d'époxyde (nombre d'équivalent époxyde pour 100 g de résine) permet d'évaluer la valeur moyenne de n.

C'est ainsi qu'un indice d'époxyde calculé de 0,38 implique 0,19 mole dans 100 g de résine soit une masse moléculaire moyenne de 540.

La masse moléculaire théorique étant M = 340 + n 296, on en déduit :

$$\overline{n} = \frac{540 - 340}{296} = 0,7$$

Ceci n'est qu'une approximation grossière car il faut supposer que la résine ne contient que des molécules du type indiqué.

La modification de cette résine a été effectuée dans les conditions énoncées précédemment.

- Proportions stoechrométriques des réactifs.
  L'indice d'époxyde mesuré : 0,38 nous a permis de déterminer la quantité d'acide acrylique à utiliser pour 100 grammes de résine :

$$m = 0,38 \times M = 0,38 \times 72 \simeq 27 \text{ g}$$

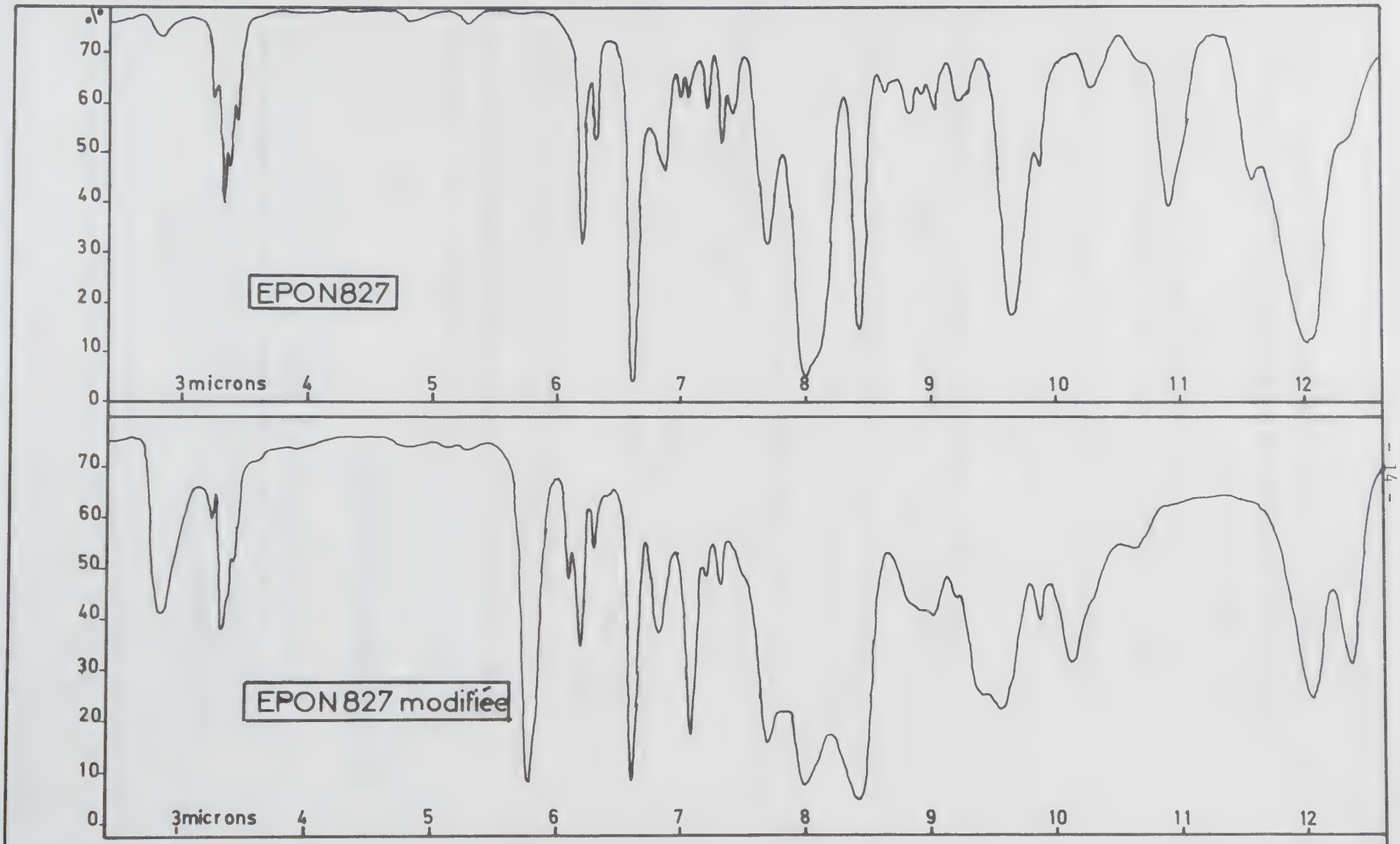
- Catalyseur : D.M.P. 30 : 0,5 %
- Température : 80°C
- Temps de réaction.
  La conversion totale des époxydes est obtenue au bout de 15 heures.

Une étude cinétique a permis de vérifier la disparition simultanée et parallèle des fonctions acides et époxydes ainsi que la conservation des doubles liaisons acryliques.

B) - Modification de l'EPON 827

Cette résine de fabrication SHELL est du même type que la précédente. Il s'agit encore en effet, d'une résine classique. Son apparence physique est plus fluide et plus limpide laissant envisager une plus grande homogénéité chimique.

.../...



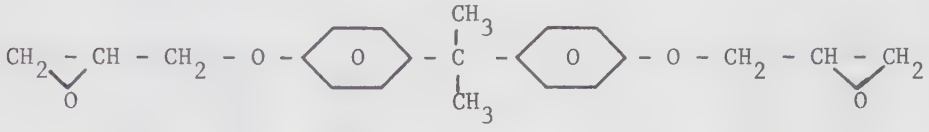
Etude I R de la modification de l' EPON 827 par l'acide acrylique

Figure (3)

Son indice d'époxyde mesuré, conforme à ses spécifications : Ie = 0,58, permet de lui attribuer une masse moléculaire moyenne en nombre

$$\overline{Mn} = \frac{100 \times 2}{0,58} \simeq 345 \qquad \text{d'où} \qquad n \simeq \frac{345 - 340}{296} \simeq 0$$

On pourrait donc, en première approximation, présenter l'EPON 827 sous la forme suivante :



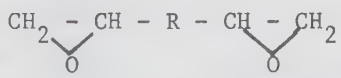
Nous avons préféré utiliser ici une plus faible température (60°C) pour une plus forte quantité de catalyseur. Les proportions stoechiométriques nous ont conduits à mélanger 41 g d'acide acrylique à 100 g d'EPON. Une étude infra-rouge nous a montré que la réaction était totalement achevée après 24 heures.

C) - Modification de l'EPON 812

Il s'agit ici d'une résine totalement différente des précédentes. Ce n'est plus un adhésif mais une résine d'apprêt pour les tissus d'une grande fluidité.

En effet, elle n'est plus préparée à partir du bisphénol A mais d'un polyol (glycérol vraisemblablement). C'est ainsi que bien qu'ayant un indice d'époxyde voisin de l'EPON 827 (Ie = 0,61) son aspect physique est très différent.

Cette résine peut être représentée par la formule simplifiée suivante :



Son indice d'époxyde nous permet d'évaluer sa masse moléculaire moyenne à $\frac{100 \times 2}{0,61} \simeq 330$.

.../...

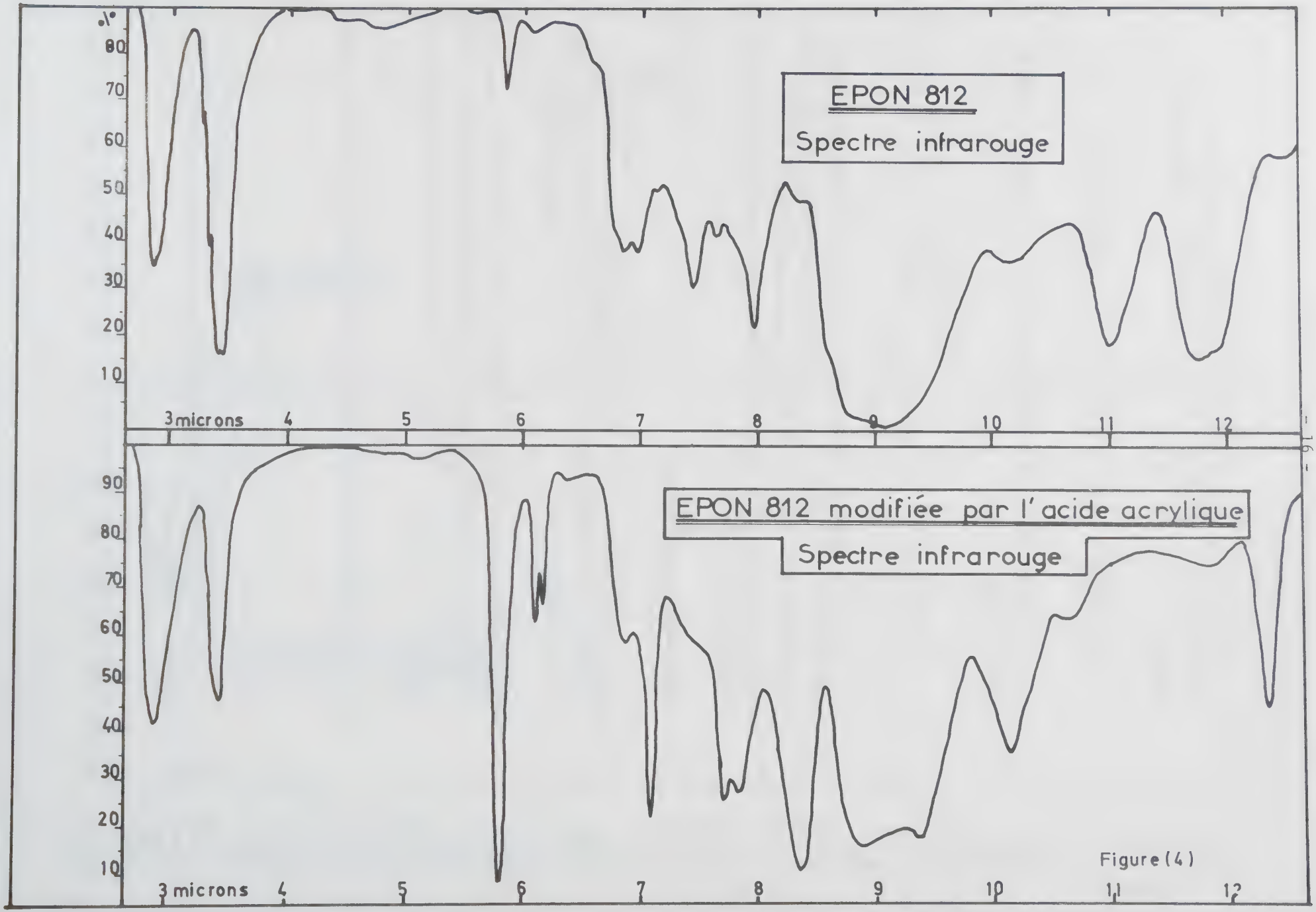

EPON 812
Spectre infrarouge
3 microns
EPON 812 modifiée par l'acide acrylique
Spectre infrarouge
3 microns

Figure (4)

Son indice d'hydroxyle de 0,25 (alcools secondaires par Li Al H_4) laisse envisager une valeur moyenne de 0,8 OH par molécule.

Etant donné l'indice d'époxyde, les conditions opératoires ont été les mêmes que précédemment.

Ce composé s'est révélé nettement plus réactif.

On notait, ainsi, après deux heures de réaction un taux de conversion supérieur à 50 % (I_{acide} = 0,245, Ie = 0,245) et l'on pouvait considérer la réaction totalement terminée dix heures après (Ia = 0,02, Ie = 0,017).

D) - Modification de l'EPON 871

Cette résine de caractère aliphatique est dite également flexibilisante. Elle joue le rôle d'additif dans les résines adhésives pour leur donner plus de souplesse. Son faible indice d'époxyde (Ie = 0,21) laisse prévoir une plus forte masse moléculaire et donc une grande longueur de chaîne.

En effet, si l'on suppose toujours la présence de deux époxydes par molécule, on peut évaluer la masse moléculaire à :

$$M = \frac{100 \times 2}{0,21} \simeq 950$$

Nous avons encore opéré dans les proportions stoechiométriques (15 g d'acide pour 100 g d'EPON), 60°C et 1 % de catalyseur.

La cinétique était suivie par infra-rouge. Le taux de conversion atteint 100 % après 48 heures.

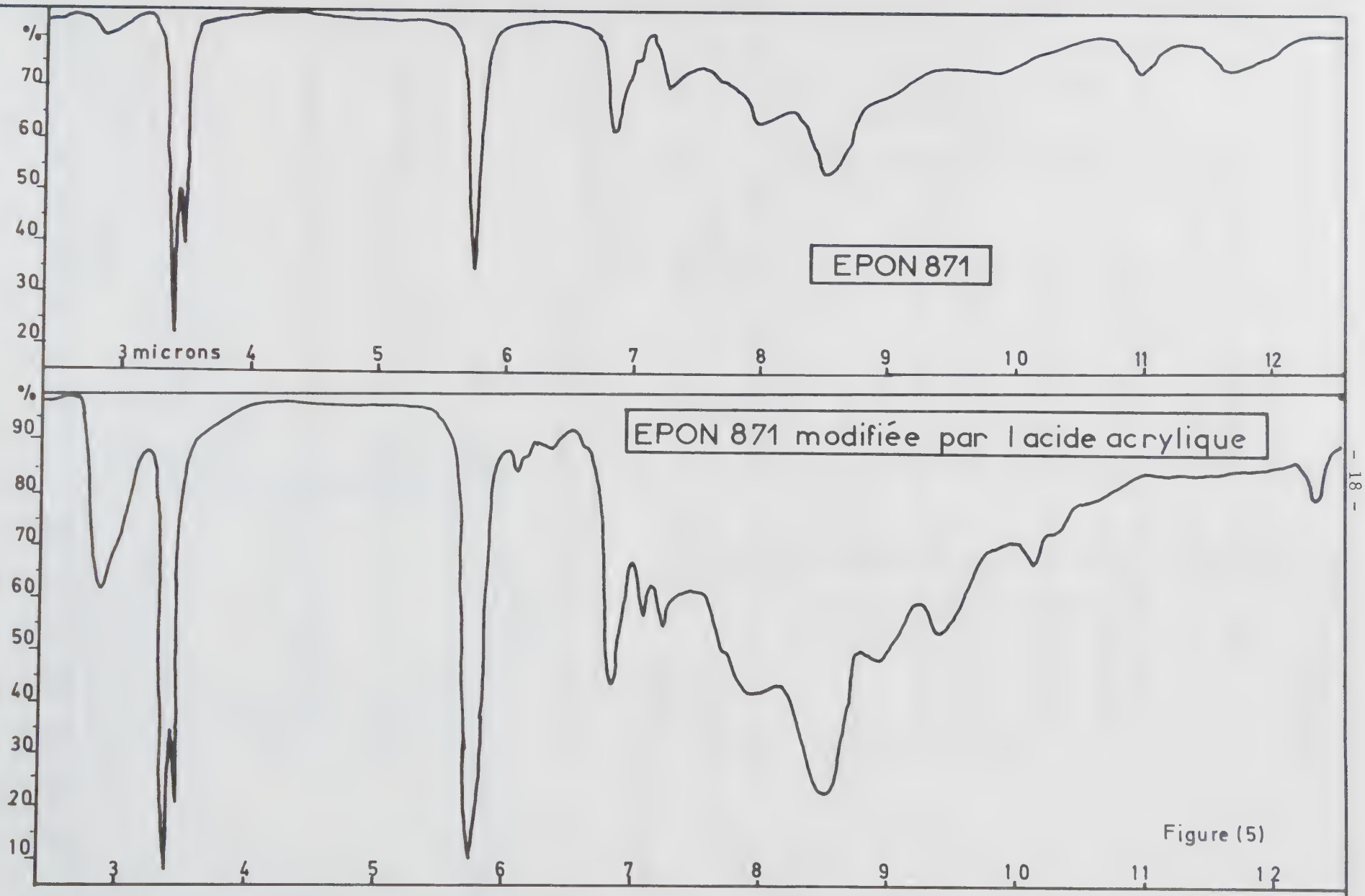


Figure (5)

Etude I-R de la modification de l'EPON 871 par l'acide acrylique

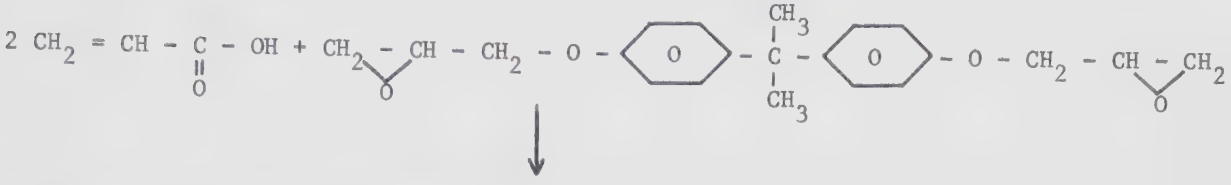
DEUXIEME PARTIE

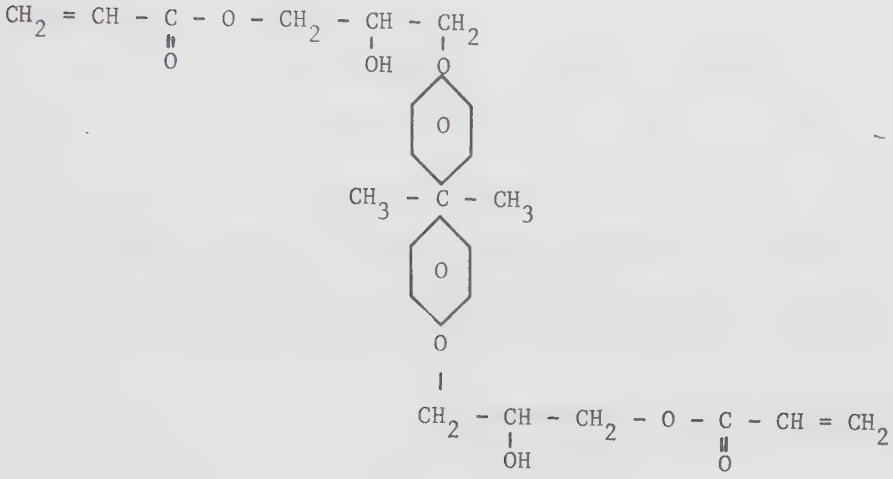
SYNTHESE DE RESINES ORIGINALES

I - PRINCIPE DE LA SYNTHESE

A) - Idée directrice

Comme nous l'avons vu, il semble difficile d'accorder aux résines polyépoxydes commerciales une composition bien définie. Cependant, on a pu penser attribuer l'intérêt de la modification à la réaction suivante :

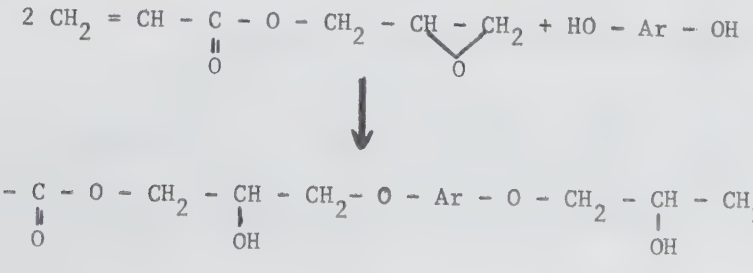




C'est ce qui a conduit à rechercher à synthétiser la résine représentée par cette molécule.

Pour éliminer le plus possible de réactions parasites, on a envisagé de prendre des corps simples comme matière première.

En nous référant aux travaux de L. SCHECHTER et J. WYNSTRA (1) et de F.B. ALVEY (7) sur les réactions phénol - époxyde, la condensation de l'acrylate de glycidyle sur différents diphénols a été entreprise.

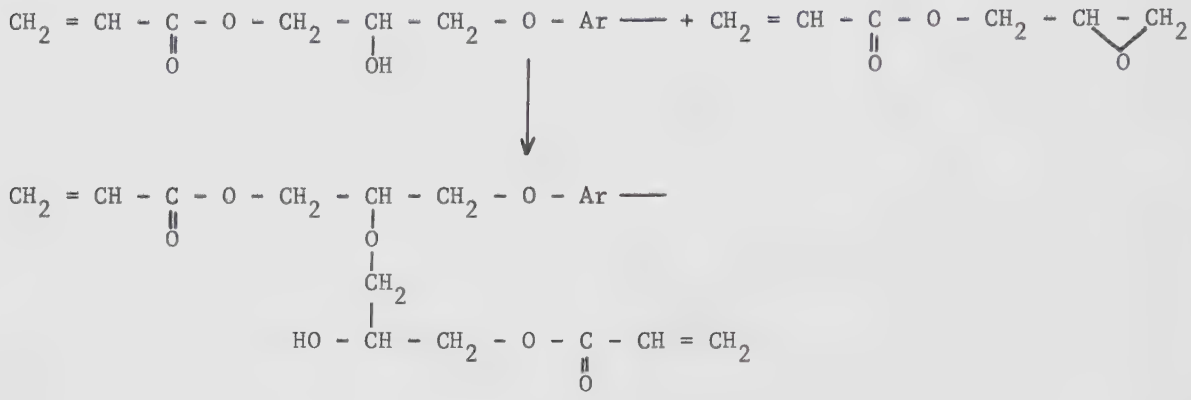


.../...

B) - Réactions secondaires

Il faut envisager un certain nombre de réactions secondaires.

1) - Condensation de la fonction époxyde sur un alcool secondaire



Une étude bibliographique a montré que cette réaction est loin d'être négligeable. A savoir que dans une réaction de ce type non catalysée les proportions respectives sont de 60 % à 40 %.

2) - Polyéthérification des époxydes

Cette réaction comme dans les modifications par l'acide acrylique n'est pas à négliger lors de l'utilisation de certains catalyseurs aminés.

3) - Polymérisation thermique des doubles liaisons acryliques

Ceci est possible en l'absence d'inhibiteurs radicalaires.

Cette synthèse nécessite donc un certain nombre d'additifs (catalyseur et inhibiteur) orientant la réaction dans le sens désiré.

C) - Mécanisme envisagé et choix du catalyseur

Ce choix a découlé de l'étude bibliographique du mécanisme de condensation des composés hydroxyles de caractère acide plus ou moins marqué, tels que alcools, phénols, acides carboxyliques, etc ...

.../...

On remarque que sans catalyseur ou sous catalyse acide ces réactions sont très longues, demandent des températures élevées (≃ 200°C) et conduisent à de nombreux isomères (addition peu orientée). La réactivité est cependant fonction croissante de l'acidité des composés.

L'ouverture des époxydes par catalyse basique est par contre beaucoup plus facile et sélective et ferait intervenir l'anion RO^- .

$$\overline{B} + R - OH \rightarrow BH + RO^-$$

$$RO^- + CH_2 - CH\!\!\diagup\!\!\diagdown O \longrightarrow ROCH_2 - \underset{\underset{O^-}{|}}{CH} \longrightarrow$$

Cet alcoolate très basique réagirait à nouveau sur R - OH.

$$ROCH_2 - \underset{\underset{O^-}{|}}{CH} \longrightarrow + R - OH \rightarrow RO - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} \longrightarrow + RO^-$$

Une cinétique du premier ordre a été proposée fondée sur la constante de la concentration en RO^-

$$v = k \left[RO^-\right] \left[CH_2 - CH\!\!\diagup\!\!\diagdown O \longrightarrow\right] = k' \left[CH_2 - CH\!\!\diagup\!\!\diagdown O \longrightarrow\right]$$

La vitesse de réaction dépend donc de l'aptitude du catalyseur à former RO^-.

Ce mécanisme rend bien compte du fait que l'activité du catalyseur est fonction croissante de sa basicité et que la réaction est d'autant plus facile que le composé hydroxylé est acide.

Nous avons donc utilisé deux catalyseurs de caractère basique très marqué :

- l'hydroxyde de potassium : KOH
- l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium : $(CH_3)_3 N^+ C_6H_5, OH^-$

.../...

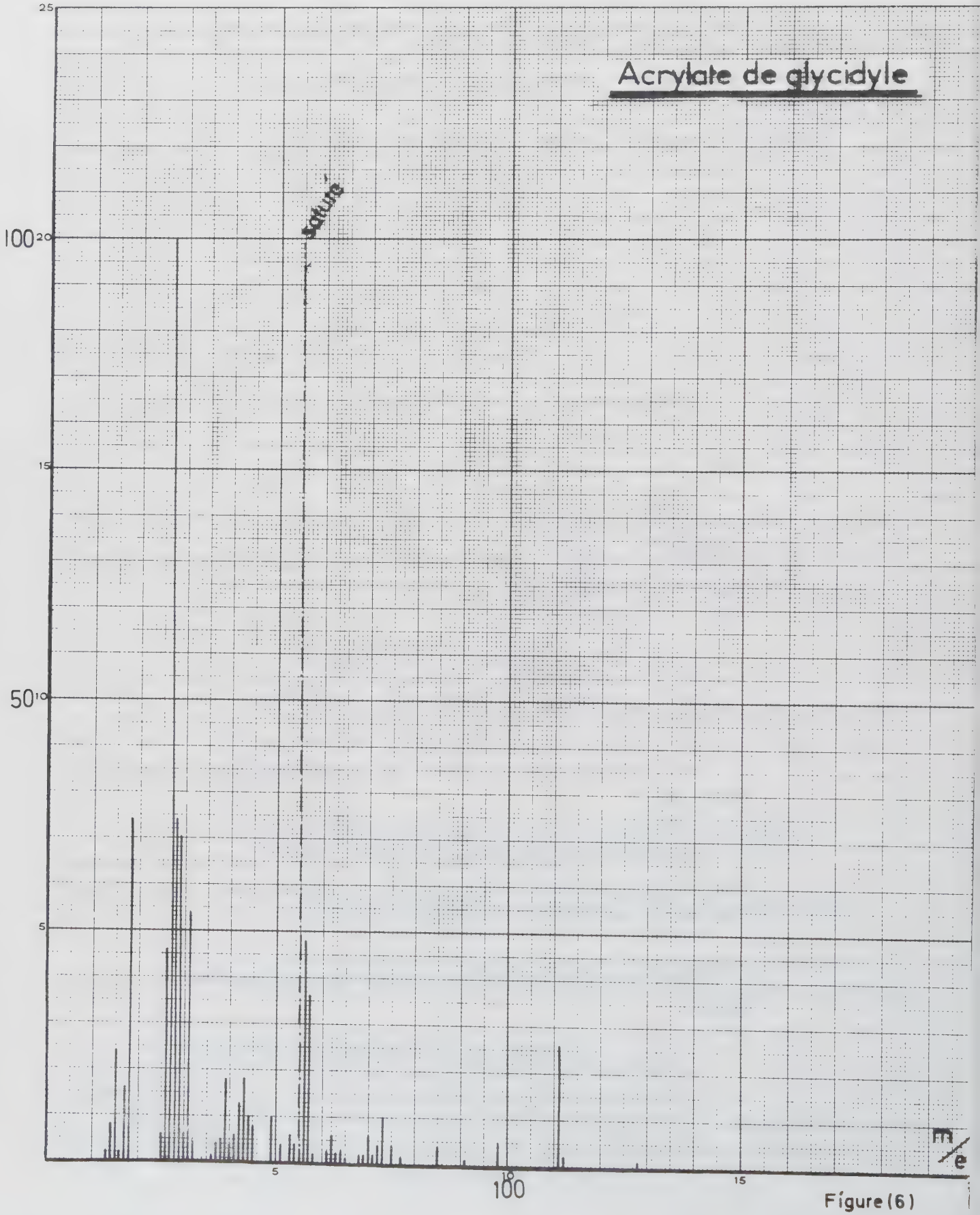


Figure (6)

II - ETUDE ET CARACTERISATION DES REACTIFS

A) - Acrylate de glycidyle

Une étude bibliographique nous a montré que ce composé de conception récente est largement utilisé dans la synthèse de polymères (de nombreux brevets en font foi) mais que ses critères d'identification sont par contre fort peu connus.

L'acrylate mis à notre disposition est un produit FLUKA (qualité "practice").

Ce produit semblerait contenir quelques impuretés (acide acrylique notamment). De plus, sa grande sensibilité a une polymérisation thermique nécessite l'incorporation d'un stabilisateur de type quinonique. C'est ce qui peut expliquer la faiblesse de la masse moléculaire moyenne de ce composé mesurée par cryoscopie (120 pour 128).

1) - Purification

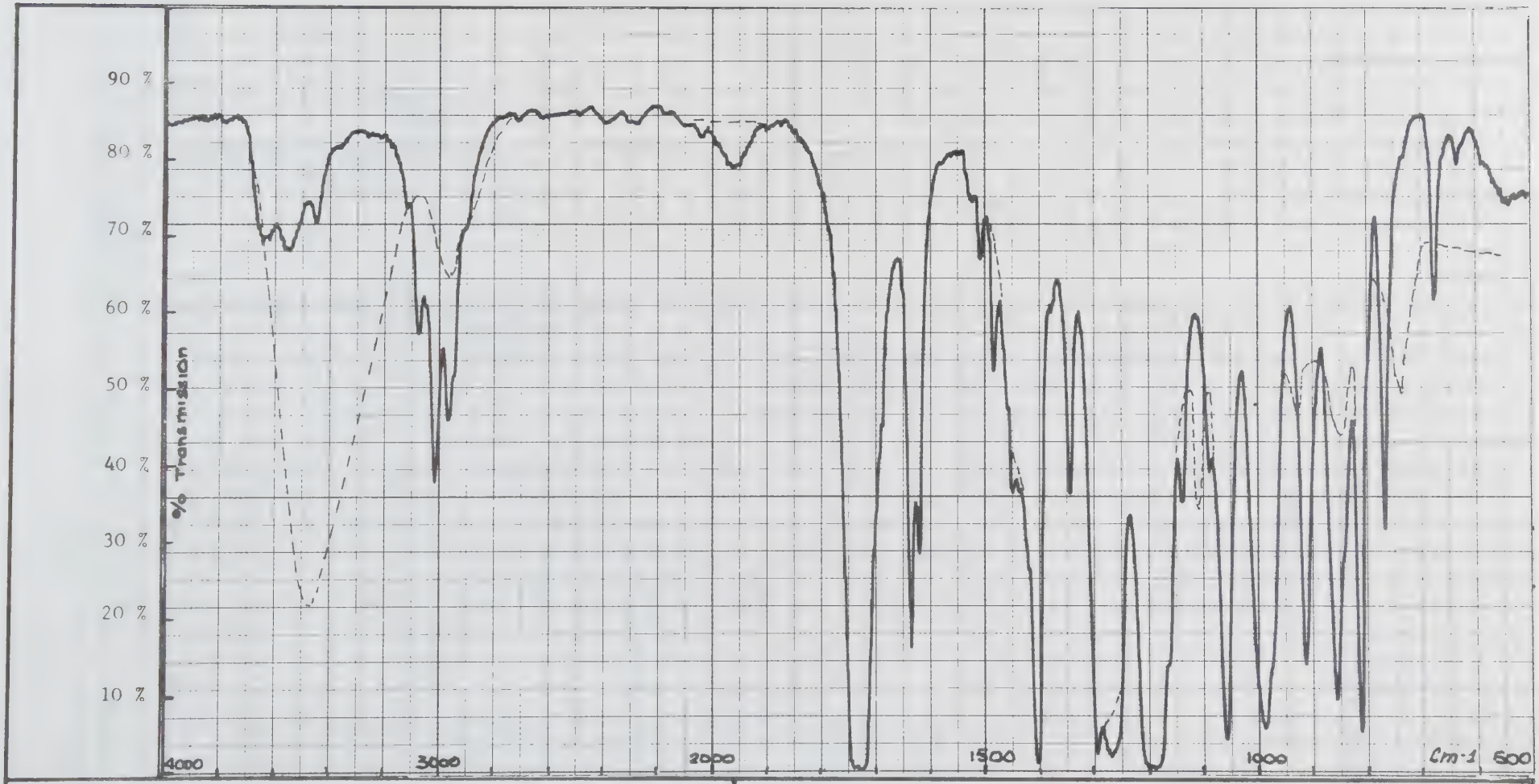
La purification de ce composé a été effectuée par lavage à la soude et à l'eau puis distillation sous pression très réduite qui a permis de ne pas dépasser une température de 50°C.

Cependant malgré ces précautions, une polymérisation des condensats sur les parois de l'appareil nous a obligé à créer une surchauffe (par serpentin d'eau chaude) des conduites avant de piéger les vapeurs d'acrylate de glycidyle pur par l'azote liquide.

2) - Spectre de masse (figure 6)

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun spectre de référence. Le spectre de masse obtenu présente un pic moléculaire de masse 128 ainsi que des fragments caractéristiques du motif acrylique.

.../...



ACRYLATE DE GLYCIDYLE

Etude IR du traitement par HCl

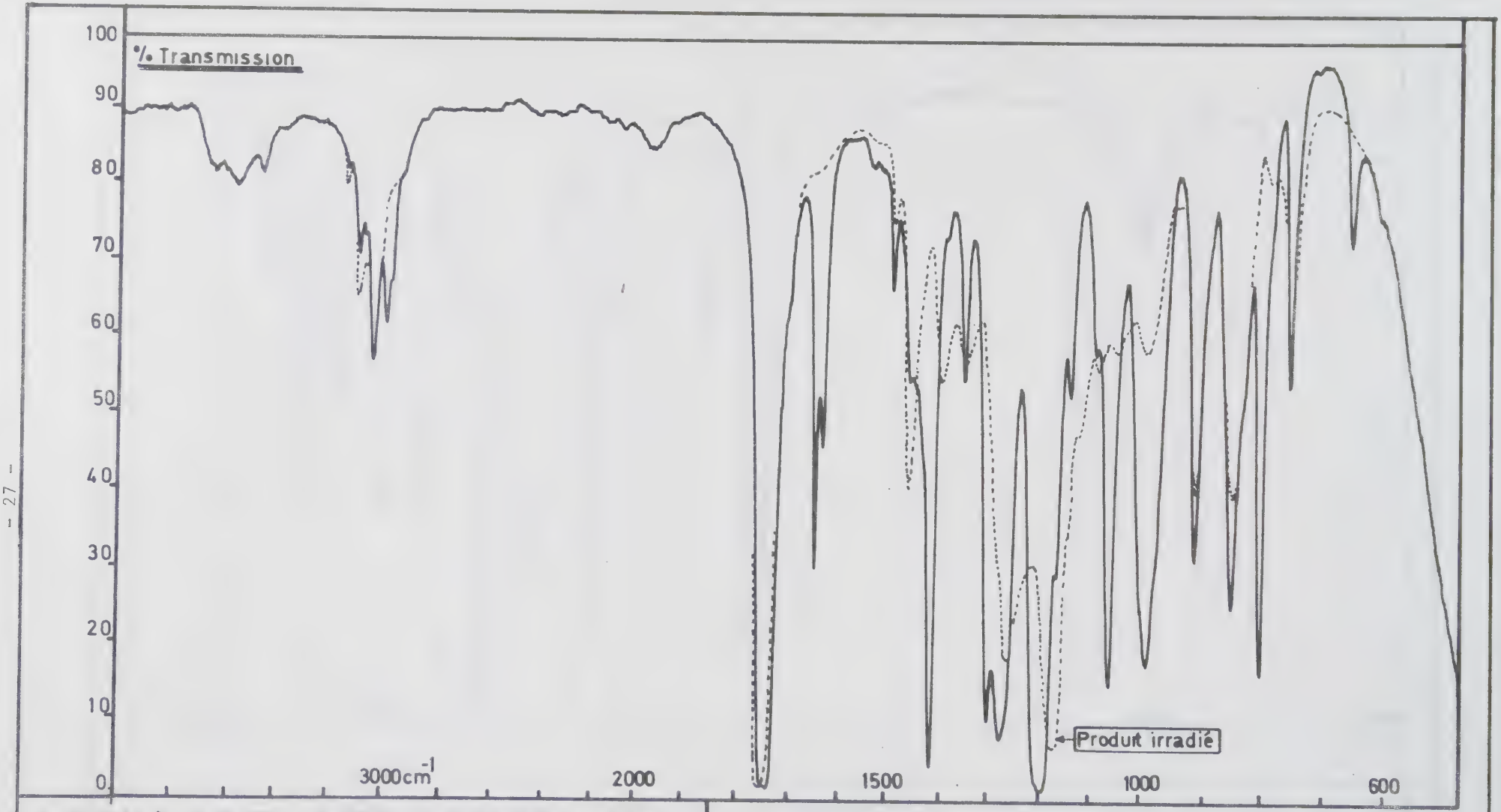
APPAREIL : P.E. 225 Additional Recorder

TECHNIQUE : Face K Br

CONCENTRATION : Pur

PHASE : Liquide

FIGURE 7



ACRYLATE DE GLYCIDYLE

Influence de l'irradiation gamma

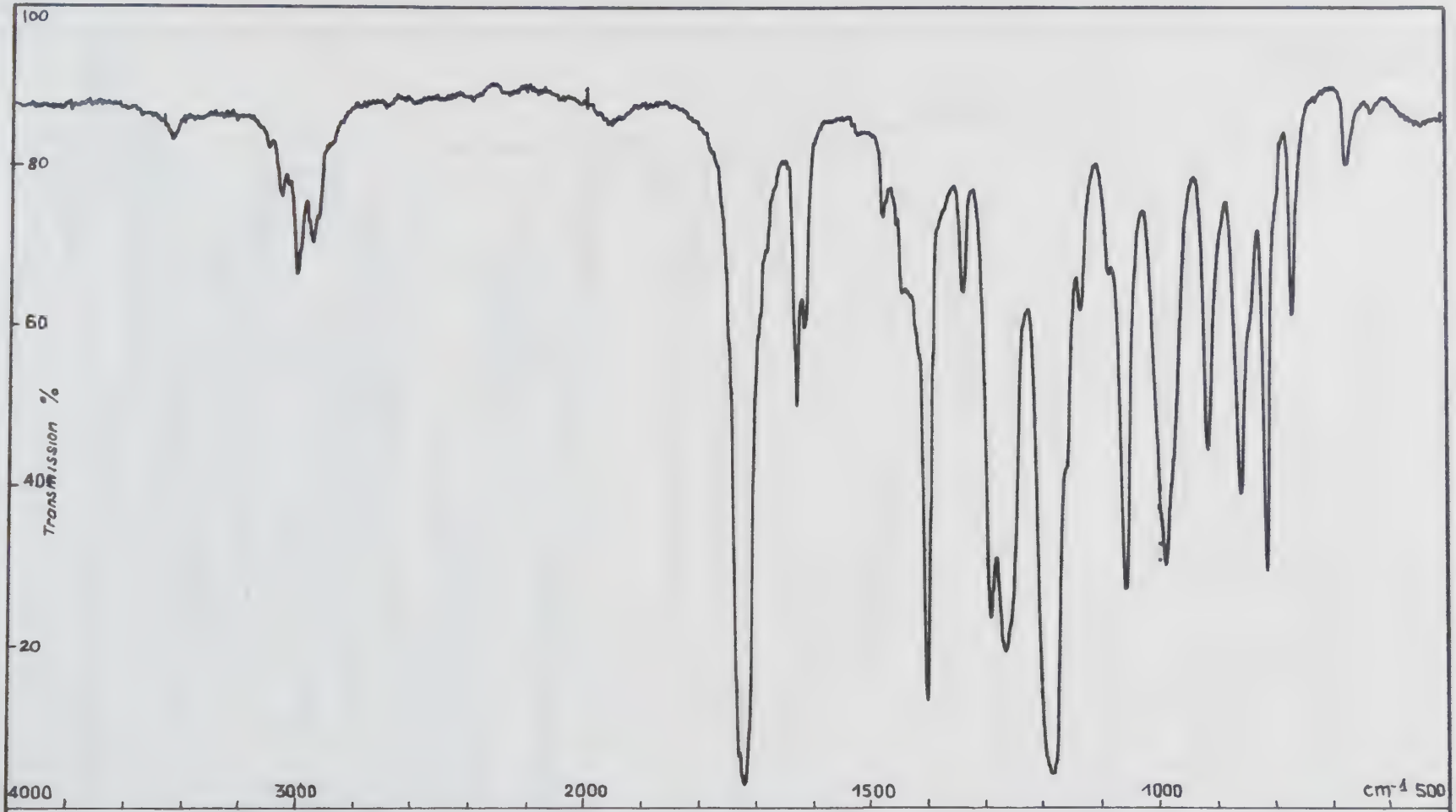
Figure : (8)

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 225

Echantillon : Film de produit distillé

Support Faces Na Cl

Epaisseur : 13 microns



ACRYLATE DE GLYCIDYLE

distillé

Fig:(9)

APPAREIL : P.E 225 Additional Recorder

Date	: 13.05.71		Slit Programm	:	4.5
solvant	: -		Gain	:	0.45
Concentration	: Pure		Pen traverse time	:	3 s
Phase	: liquide		scanning Speed	:	S = 0.8 - 1
Technique	: Cellule KBr.		Expansor ORD	0.1 ... x 10	= 0.70
Remarques	: Epaisseur ≃ 10 µ		ABS	4000 cm a 1000 cm-1	= 0,25
				1000 a 500	= 0.10
			selector	1	

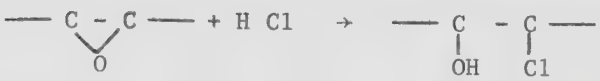
3) - Spectre infra-rouge et attribution des bandes (figures 7,8 et 9)

Il n'a pas été possible de trouver dans la littérature l'attribution des bandes infra-rouge du spectre de l'acrylate de glycidyle.

Cependant, différentes études infra-rouges sur des composés acryliques ou époxydiques permettent de proposer une attribution (2, 4, 8, 9).

Nous avons tenté de confirmer les attributions de fréquence des bandes d'absorption relatives aux époxydes et aux doubles liaisons de deux manières différentes :

- Les bandes relatives au cycle époxyde ont été confirmées par leur disparition lors de l'ouverture du cycle par H Cl (figure 7)



- Les bandes relatives aux doubles liaisons ont été confirmées par leur disparition sous irradiation (figure 8).

Ces considérations ont permis d'établir le tableau suivant :

.../...

ATTRIBUTION DU SPECTRE INFRA-ROUGE DE L'ACRYLATE DE GLYCIDYLE

Position des bandes		Attribution	Evolution sous l'action d'HCl	Comportement sous irradiation	Remarques et références
λ : microns	$\frac{1}{\lambda}$: cm^{-1}				
5,78 µ	1 725 cm^{-1}	ν (C = O) acrylique	Sans changement	Déplacement vers les grandes longueurs d'onde	Peut s'expliquer par une perte de conjugaison due à la disparition de la liaison acrylique (C = C)
6,12 µ 6,18 µ	1 635 cm^{-1} 1 620 "	ν (C = C) acrylique	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)
6,72 µ	1 490 cm^{-1}	δ (CH_2) époxydique	Disparition	Sans changement	SZYMANSKI III "Cyclic ethers" (8)
6,92 µ	1 450 cm^{-1}	δ (CH_2) aliphatique	Sans changement	Sans changement	- " -
7,10 µ	1 410 cm^{-1}	δ (= C$\langle_{H}^{H}$) "scissoring"	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)
7,24 µ	1 380 cm^{-1}	β (CH)	Sans changement	Diminution (?)	Léger épaulement difficile à apprécier W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)
7,40 µ	1 350 cm^{-1}	t (CH_2) de cycle	Disparition	Sans changement	SZYMANSKY III "Cyclic ethers" (8)

.../...

7,70 µ	1 300 cm^{-1}	ν (C - C) $C = C \overset{\downarrow}{-} \underset{\underset{O}{\|}}{C}$	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2) Cette disparition s'explique par la perte de conjugaison due à la suppression de la double liaison acrylique
7,86 µ	1 270 cm^{-1}	ν (C - O) $\underset{\underset{O}{\|}}{C} - O \overset{\downarrow}{-} CH_2$	Sans changement	Sans changement	A associer avec ν (CO) : 8,40 µ $\underset{\underset{O}{\|}}{C} \overset{\downarrow}{-} O - CH_2$
		et ν (C - C) $\diagup\!\diagdown$ O en phase	Disparition	Sans changement	G. SERBOLI (4) - SZYMANSKI (8) Très difficile à utiliser pour doser les époxydes
8,40 µ	1 190 cm^{-1}	ν ($\underset{\underset{O}{\|}}{C}$ - O)	Sans changement	Sans changement	HASLAM et WILLIS (9)
8,6 µ	1 160 cm^{-1}	ω (CH_2) de cycle	Disparition	Sans changement	SZYMANSKI III "Cyclic ethers" (8)
8,8 µ	1 135 cm^{-1}	ω (CH) de cycle r (CH_2) de cycle	Disparition	Sans changement	- " -
9 µ	1 110 cm^{-1}	ν (C - O) alcool secondaire	Apparition	Néant (n'existe pas dans l'acrylate de glycidyle)	SZYMANSKI II (8)
9,22 µ	1 085 cm^{-1}	r (= CH_2)	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)

.../...

9,44 µ	1 060 cm^{-1}	r (= CH_2)	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)
10,12 µ	990 cm^{-1}	t (= CH_2)	- " -	- " -	- " -
10,30 µ	970 cm^{-1}	ω (= CH_2)	- " -	- " -	- " -
10,95 µ	915 cm^{-1}	δ (C - C) Symétrique	Disparition	Sans changement	SERBOLI (4) - SZYMANSKI (8) Permet de doser les époxydes
11,7 µ	855 cm^{-1}	δ (C - C) Antisymétrique	- " -	- " -	- " -
12,34 µ	810 cm^{-1}	γ (= CH) Acrylique	Sans changement	Disparition	W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON (2)

B) - Bisphénol A : bis(hydroxy.4 phényl)2,2 propane

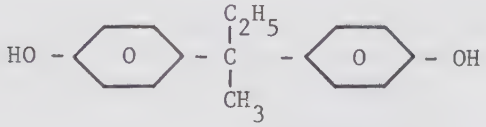
Ce produit est fourni par FLUKA (qualité "Purum").

Une mesure de masse moléculaire en nombre ($\overline{Mn}$ = 230 pour 228) et un spectre de masse n'ont pas décelé d'impuretés.

C) - Produits dérivés

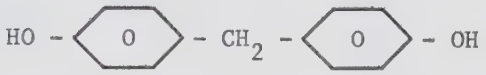
Les mêmes contrôles ont permis de vérifier la pureté des composés suivants :

- bis(hydroxy.4 phényl)2,2 butane



Produit fourni par ALDRICH

- bis(hydroxy.4 phényl)méthane appelé bisphénol F



Produit fourni par ALDRICH

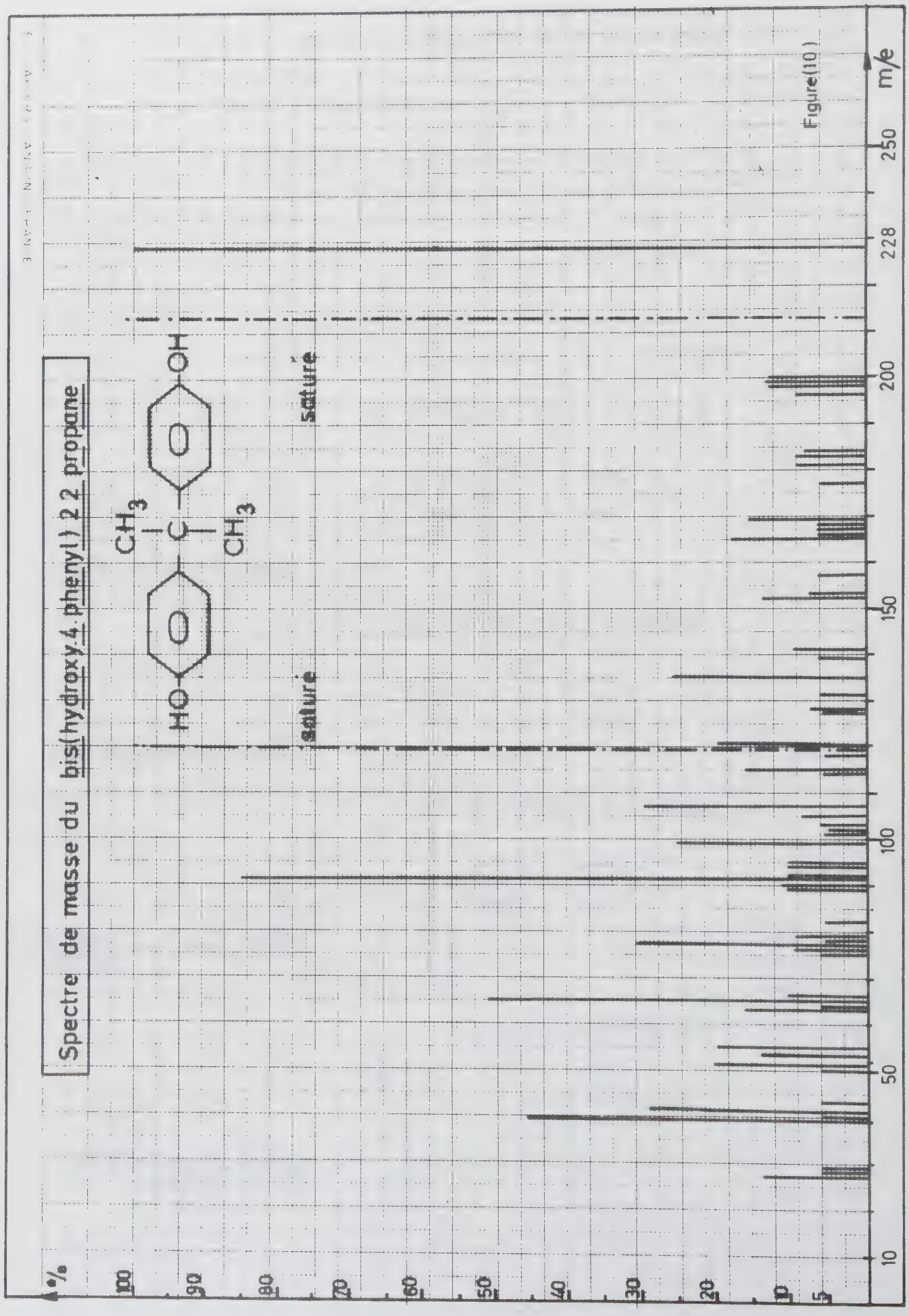
- dihydroxy 4.4' biphényle

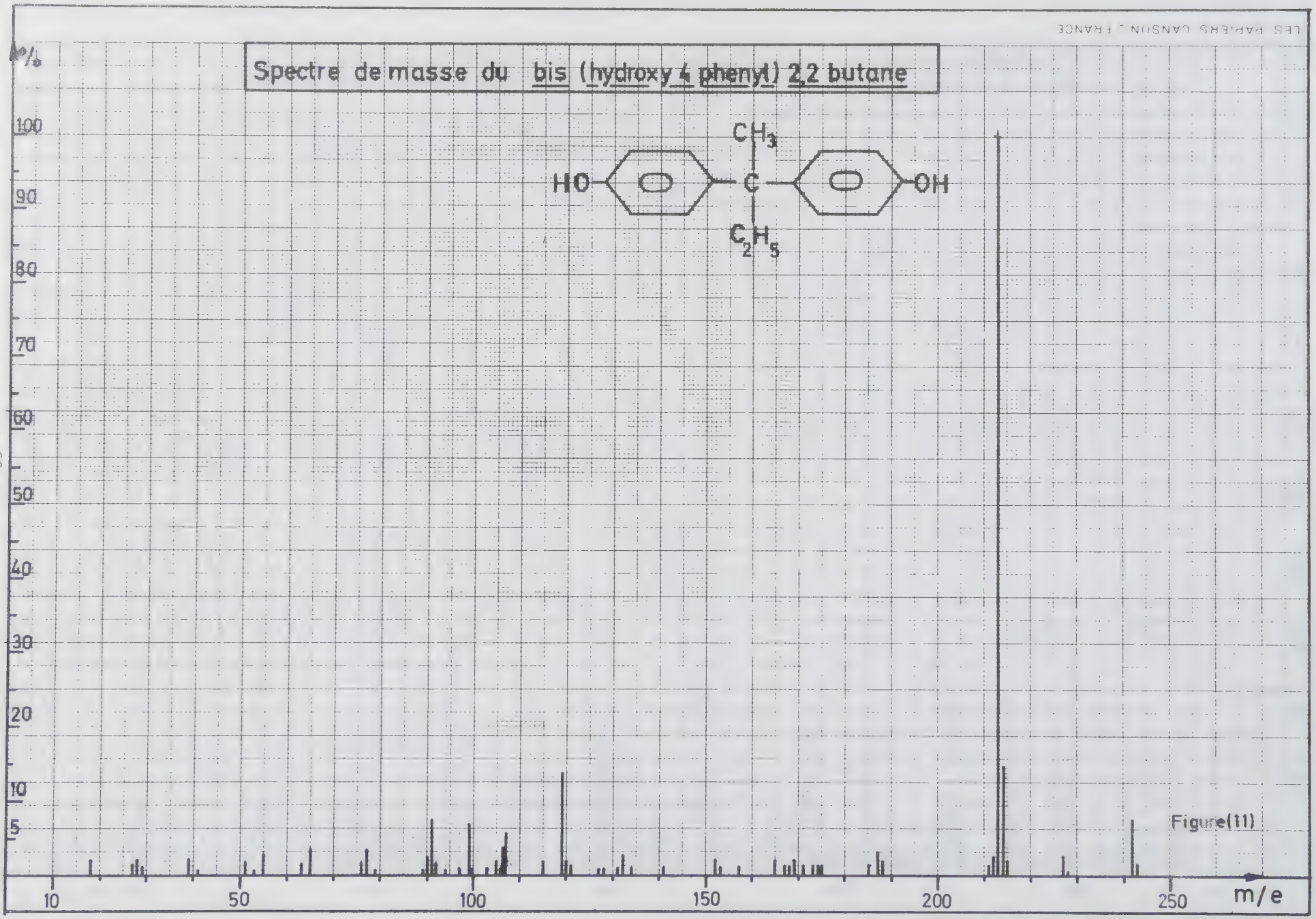
Produit fourni par SCHUCHARDT MUNCHEN

- p.p' diphénol (hydroquinone)

Produit fourni par MERCK qualité très pure

.../...


Spectre de masse du bis(hydroxy-4 phenyl) 2 2 propane
%
m/e
saturé
saturé
HO
OH
CH3
CH3
C
Figure(10)


Spectre de masse du bis (hydroxy 4 phenyl) 2,2 butane
HO
OH
CH3
C2H5
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5
10
50
100
150
200
250
m/e

Figure(11)

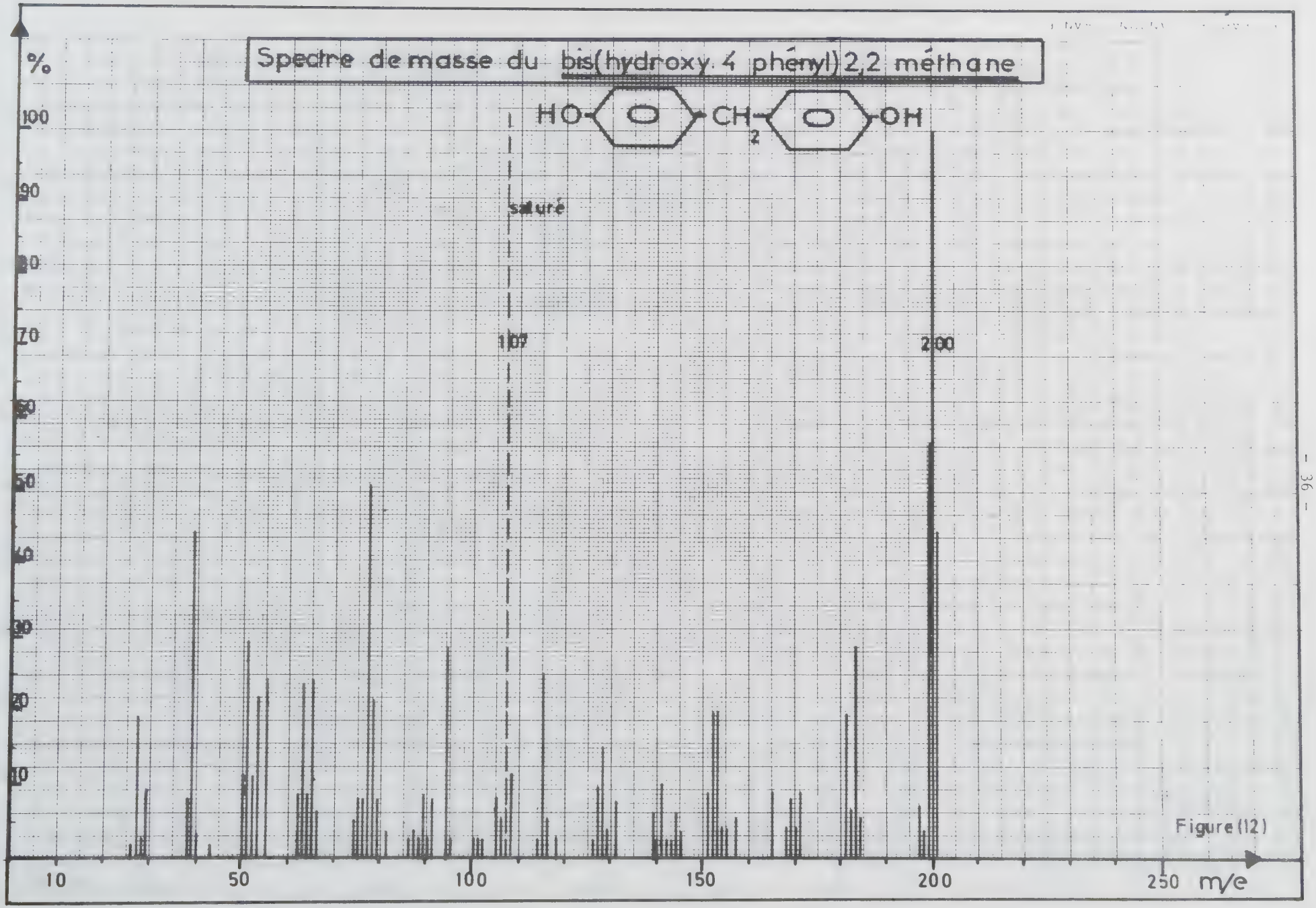

Spectre de masse du bis(hydroxy 4 phényl) 2,2 méthane
HO
CH2
OH
%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
saturé
107
200
10
50
100
150
200
250
m/e

Figure (12)

LES PAPIERS CANSON - FRANCE

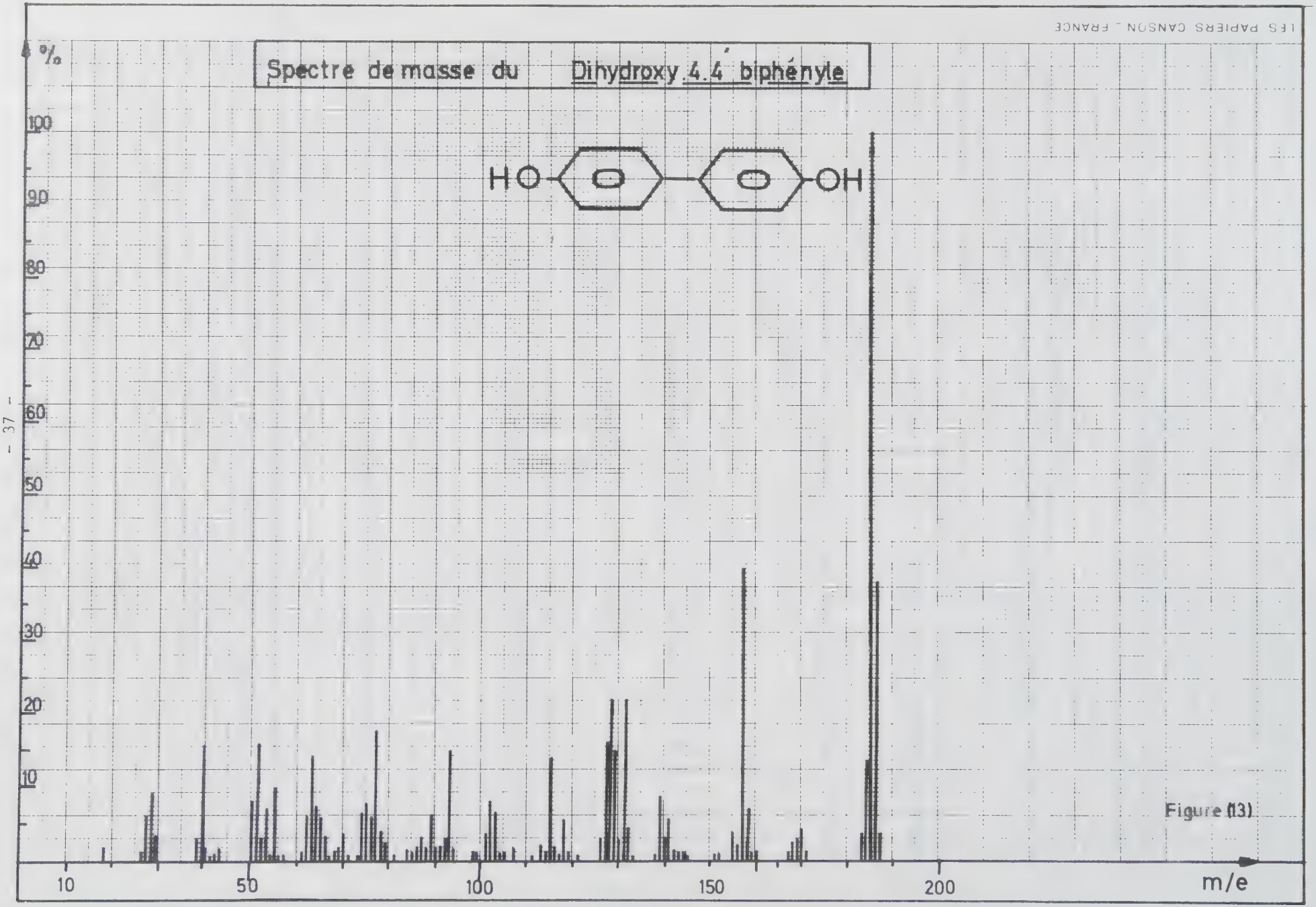


Figure (13)

III - CONDITIONS OPERATOIRES

A) - Appareillage

Le montage utilisé lors des précédentes modifications a été repris, à savoir : un réacteur à quatre tubulures munies respectivement d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome.

La température adéquate est obtenue par un bain d'huile de silicone thermostaté.

B) - Mise en oeuvre

Le diphénol auquel est incorporé le catalyseur est dissous par un goutte à goutte d'acrylate de glycidyle contenant son stabilisant.

C) - Modes de dosage

Le contrôle cinétique est effectué par dosage chimique et infrarouge.

1) - Voie chimique

Le taux de conversion des époxydes permet d'apprécier l'avancement de la réaction.

La présence de phénols dans le milieu rend peu précis le dosage en retour par la potasse alcoolique préconisé par G. JUNG et W. KLEEBERG (3).

On a préféré doser directement le groupe époxyde par H Br en solution dans l'acide acétique.

Des essais effectués sur des solutions de titre connu ont montré que la présence de diphénol n'influait pas sur la précision des résultats (moins de 1 %).

.../...

Nous avons constaté que ce dosage reste précis pour les faibles taux d'époxyde.

2) - Voie infra-rouge

L'attribution du spectre de l'acrylate de glycidyle a été très utile et permet de surveiller la disparition des groupements époxydes ainsi que la conservation de la liaison acrylique.

IV - MODE DE SYNTHESE - ETUDE CINETIQUE.

A) - Condensation du bisphénol A sur l'acrylate de glycidyle

Par commodité d'écriture le produit de cette réaction a été baptisé : Résine B.A.G.

Deux types de synthèse ont permis de comparer l'action des deux catalyseurs choisis à une température de 90°C.

Les concentrations utilisées étaient 0,2 % de potasse et 0,6 % de B.T.A.H. (hydroxyde de benzyltriméthylammonium à 40 % dans le méthanol) par rapport à la masse d'acrylate.

Les courbes présentant la diminution du taux d'époxyde en fonction du temps ont été tracées (figure 14).

En présence de potasse le taux de conversion amorce un palier vers 80 % après une heure de réaction.

Avec le B.T.A.H. ce taux n'est atteint qu'après 4 heures mais l'évolution du taux d'époxyde se poursuit. Au delà de 8 heures il semble cependant que cette progression mette en jeu des réactions secondaires puisqu'on a mis en évidence une réticulation partielle (2 à 3 % de taux d'insoluble).

Toutes ces considérations ont conduit à préférer la potasse au B.T.A.H. de sorte que les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

.../...

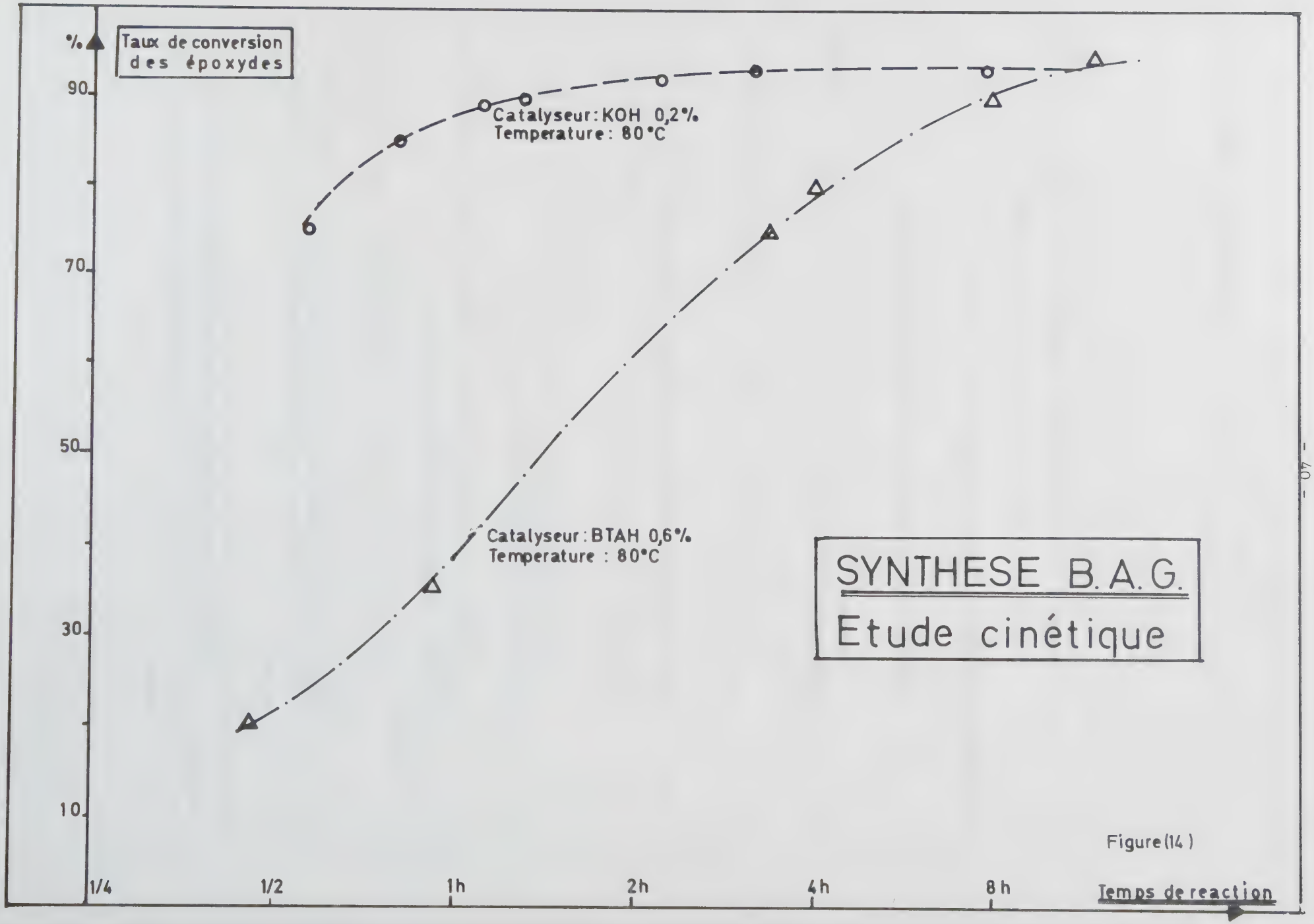
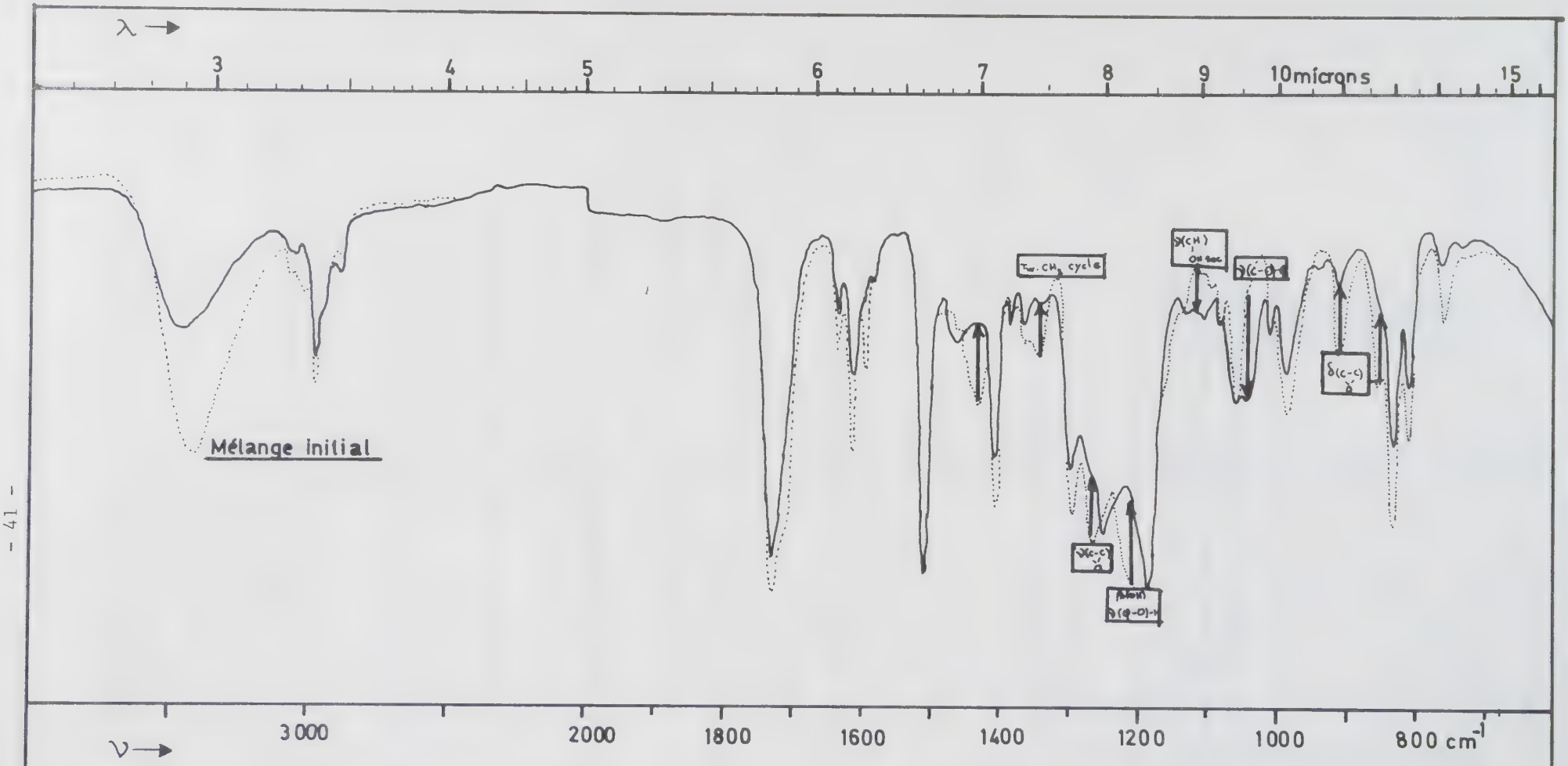

%
Taux de conversion des époxydes
90
70
50
30
10
Catalyseur: KOH 0,2%
Temperature: 80°C
Catalyseur: BTAH 0,6%
Temperature : 80°C
SYNTHESE B.A.G.
Etude cinétique
1/4
1/2
1h
2h
4h
8 h
Temps de reaction

Figure (14)



Spectre infrarouge en cours de synthese in situ du

PRODUIT BAG

Figure(15)

- proportions : stoechiométriques
- catalyseur : 0,2 % de KOH incorporé au bisphénol
- température : 90°C
- durée : 4 heures

L'évolution du spectre infra-rouge en cours de synthèse confirme l'orientation de la réaction dans le sens prévu (figure 16).

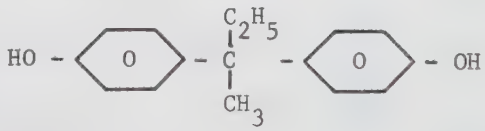
C'est ainsi que l'on constate la disparition progressive des bandes époxydiques (11,7 µ, 10,9 µ, 7,9 µ ...) la conservation des doubles liaisons acryliques (12,3 µ, 7,10 µ, 6,2 µ ...) ainsi que la disparition d'une bande vers 9,2 µ attribuable au bisphénol.

Le produit final présente une forte viscosité ce qui, ajouté à son fort pouvoir collant rend sa manipulation peu aisée.

B) - Autres synthèses

1) - Synthèse du produit B.A.G.'

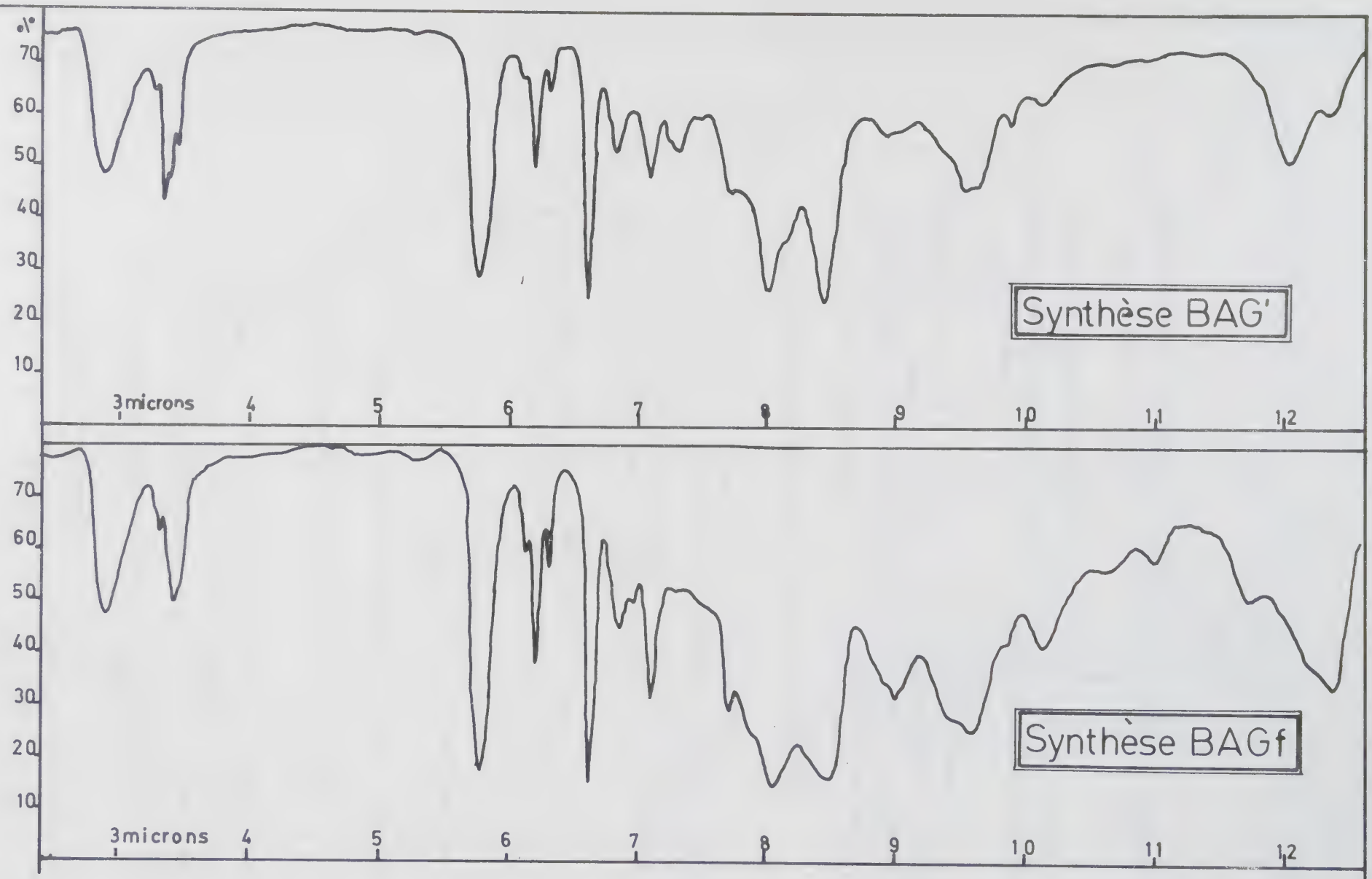
Les mêmes opérations ont été effectuées avec le bis(hydroxy.4 phényl)2,2 butane.



On n'a pas observé de différence sensible lors de la synthèse (peut être un taux de conversion plus faible en fin de réaction).

L'évolution du spectre infra-rouge est identique au précédent (figure 16). Il est même très difficile de distinguer par infra-rouge les deux produits de synthèse. Nous verrons que la spectrométrie de masse des produits purifiés, par contre, ne laisse aucune ambiguité. Ce produit a été appelé B.A.G.'.

.../...



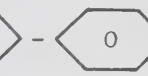
Spectres infrarouges des synthèses BAG' et BAGf

Figure (16)

2) - Synthèse du produit B.A.G.$_F$

De même, le bisphénol F : HO - - CH_2 - - OH

a révélé le même comportement. Le spectre infra-rouge (figure 16) présente par contre, une plus nette différence. C'est ainsi que la vibration γ (= CH acrylique) est plus difficile à utiliser.

3) - Utilisation du dihydroxy biphényle 4.4' HO - -  - OH

Ce composé se comporte par contre d'une façon très différente.

Il ne nous a pas été possible d'obtenir une phase homogène. De plus, toutes nos tentatives se sont soldées par une prise en masse.

Nous référant alors aux travaux de F.B. ALVEY (7), une synthèse a été tentée dans le diméthylformamide à 90°C.

La prise en masse n'a plus été constatée. On a cependant observé une forte viscosité du milieu qui, de plus, s'est révélé insoluble dans l'acétone ce qui laisserait envisager la formation d'un composé de forte masse (vraisemblablement un polyéther).

C) - Condensation de l'hydroquinone sur l'acrylate de glycidyle

On a choisi l'hydroquinone qui est le diphénol possédant la structure la plus simple possible. Le mode de synthèse a été initialement calqué sur le précédent. Cependant un certain nombre de modifications ont dû être apportées ce qui nous a amené à traiter à part cette synthèse.

L'hydroquinone présente, en effet, un caractère réducteur très marqué en milieu basique (réactions parfois explosives), aussi avons nous opéré en absence d'oxygène sous atmosphère d'azote.

Cette modification s'est traduite par un net éclaircissement du milieu (diminution des sous produits quinoniques).

.../...

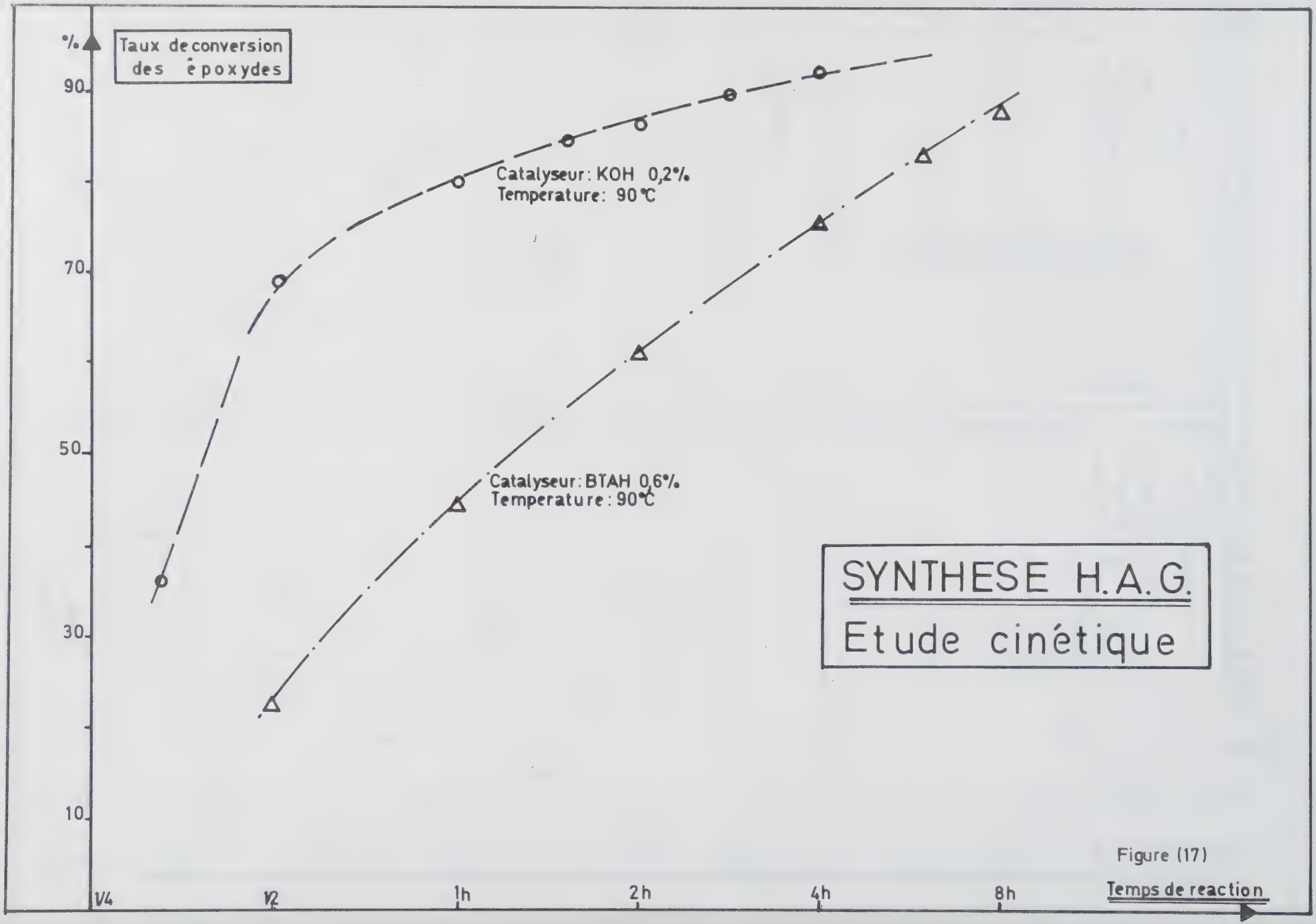
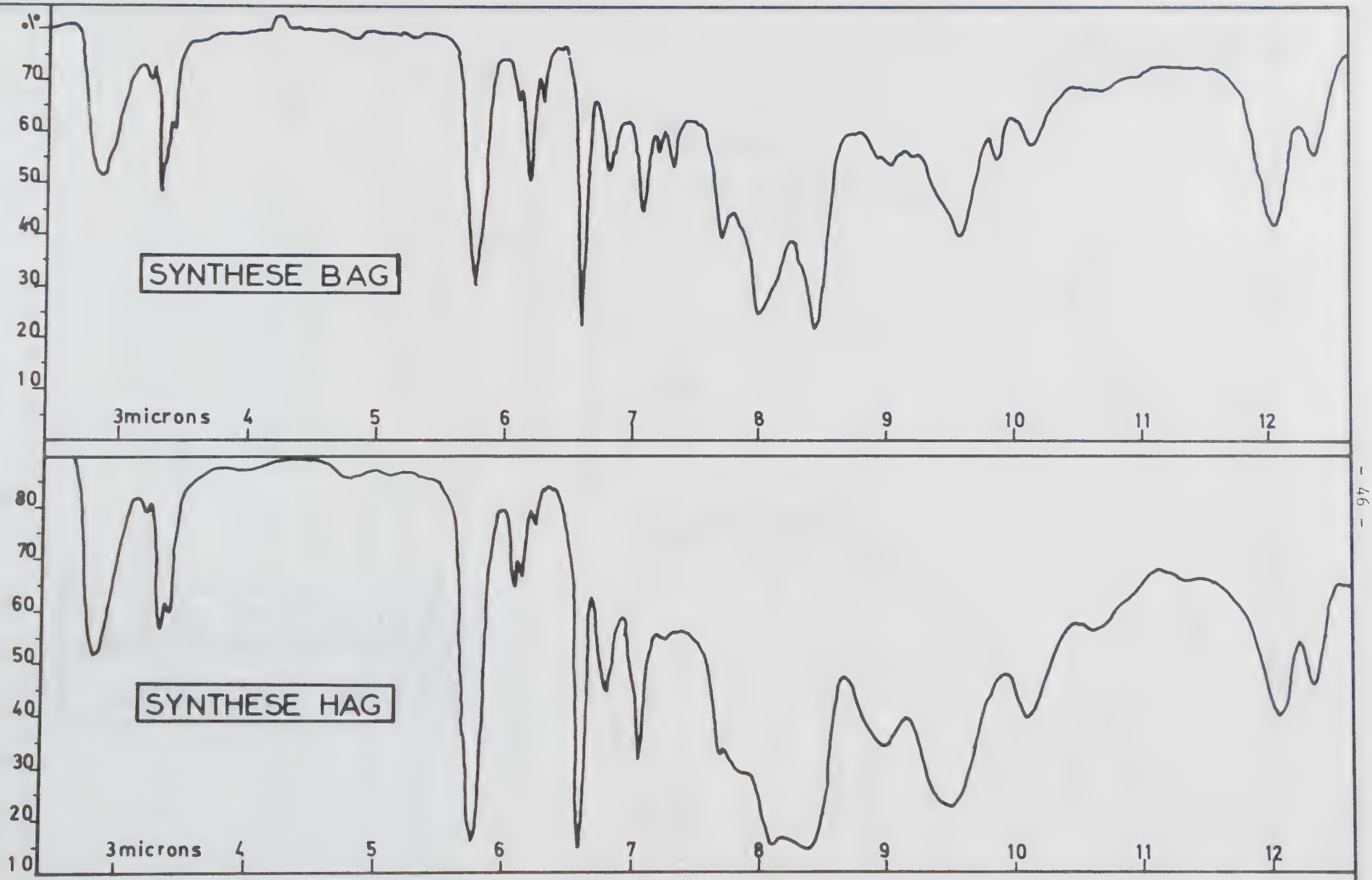
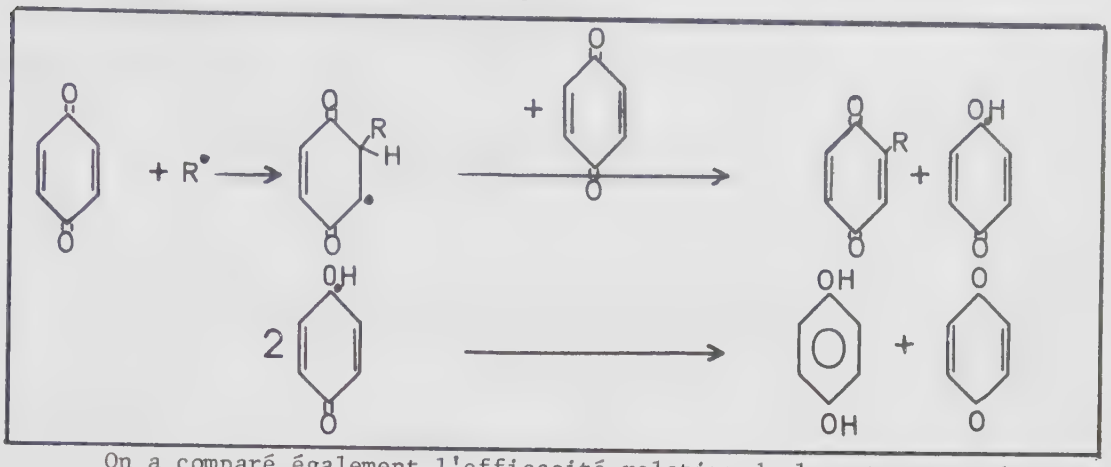

%
Taux de conversion des époxydes
90
70
50
30
10
Catalyseur: KOH 0,2%
Temperature: 90°C
Catalyseur: BTAH 0,6%
Temperature: 90°C
SYNTHESE H.A.G.
Etude cinétique
V4
V2
1h
2h
4h
8h
Temps de reaction

Figure (17)



Spectres infrarouges comparés des synthèses BAG et HAG . Figure (18)

L'élimination totale de ces composés lors de la synthèse n'est cependant pas à rechercher ; ce sont en effet des inhibiteurs radicalaires qui stabilisent la liaison acrylique.



On a comparé également l'efficacité relative de la potasse et de l'hydroxyde de benzyl triméthyl ammonium. L'étude de l'évolution du taux de conversion montre que la potasse est un catalyseur plus efficace pour les faibles taux de conversion.

L'addition de la potasse au mélange des réactifs chauffés n'améliore pas sensiblement la vitesse de disparition des époxydes. Il est probable que le mécanisme de la synthèse est identique au précédent.

Les conditions opératoires ont donc été choisies comme suit :

- proportions : stoechiométriques
- catalyseur : 0,2 % KOH incorporé à l'hydroquinone
- atmosphère : azote
- température : 90°C
- durée de la réaction : 4 heures

Le produit réactionnel présente une coloration brunâtre et une viscosité moins importante que celle des composés B.A.G.

V - MODES DE PURIFICATION

A) - Elimination des réactifs

Comme cela a été montré précédemment les réactifs des synthèses B.A.G. ne sont jamais totalement consommés, aussi est-il nécessaire de les éliminer.

.../...

Cette opération s'effectue sur le produit mis en solution dans la méthylisobutylcétone.

Les quantités énoncées ci-après s'entendent pour environ 250 g de produit réactionnel étendus à 1 litre par la méthylisobutylcétone.

1) - Elimination de l'acrylate de glycidyle

Celle-ci est fondée sur un traitement acide qui ouvre les époxydes et rend ainsi possible la dissolution dans l'eau des composés acryliques. Le mode opératoire est le suivant :

- traitement d'une demi-heure par 360 cm^3 d'HCl 10 N
- lavage par 250 cm^3 d'eau puis plusieurs fractions de 125 cm^3

2) - Elimination du diphénol

Ceci se fait par formation de bisphénolate sous l'action de la soude qui est ensuite solubilisé par lavage à l'eau.

La phase organique est traitée par 50 cc d'une solution normale de soude. Le bisphénolate apparaît alors en une suspension floconneuse qui est dissoute dans 125 cm^3 d'eau et éliminée par décantation de la phase aqueuse.

Cette opération est à répéter jusqu'à ce qu'un nouvel ajout de soude n'entraîne plus la formation de précipité. La phase organique est alors lavée par plusieurs fractions de 125 cm^3 jusqu'à neutralité des eaux de rinçage.

3) - Extraction du solvant

Le solvant est extrait à température ambiante au moyen d'une pompe ALCATEL. Les vapeurs de solvant sont piégées dans l'azote liquide.

Cependant, en fin d'extraction un début de réticulation est souvent observable.

.../...

La résine pure devient en effet, partiellement insoluble. Ceci est vraisemblablement dû à une polymérisation de la liaison acrylique initiée probablement par des péroxydes contenus dans la méthylisobutylcétone malgré le traitement de ce solvant par $Na_2 SO_3$.

Aussi a-t-on cherché à mettre en évidence et éliminer les polymères éventuellement contenus.

B) - Fractionnement de la résine

Le procédé utilisé a été celui de la précipitation d'une solution acétonique par adjonction lente et progressive d'eau jouant le rôle de non solvant.

Nous avons ainsi recueilli un certain nombre de fractions qui nous ont permis différentes mesures de masse moléculaire.

1) - Masse moléculaire en nombre

- Principe

Ces mesures ont été effectuées par osmométrie à pression de vapeur. Le principe de la mesure est de déterminer la différence de température entre une goutte de solution du composé à étudier et une goutte de solvant pur en atmosphère saturante de celui-ci. Le phénomène de l'osmose tendant à l'équilibre des solutions, le solvant à l'état de vapeur va se condenser pour la diluer.

Il s'en suit une différence de température que l'on mesure par la différence de résistivité des thermistances supportant les gouttes.

On montre que l'extrapolation à dilution infinie de ce phénomène est proportionnelle à la molarité de la solution et indépendante du type de soluté.

.../...

Si ΔR est la variation de résistance mesurée et $\mathfrak{m}$ la molarité de la solution :

$$\left(\frac{\Delta R}{\mathfrak{m}}\right)_{c \to o} \to Kd$$ constante caractéristique du solvant

or $\mathfrak{m} = \frac{C}{M}$ concentration / masse moléculaire du soluté

donc $\left[\frac{\Delta R}{C}\right]_{c \to o} \to \frac{Kd}{M}$ d'où $\overline{M} = \frac{Kd}{\lim \left(\frac{\Delta R}{C}\right)_{c \to o}}$

Puisque l'appareil mesure en fait un nombre de molécules par unité de solvant quelle que soit la taille de cette molécule on mesure ainsi la masse moléculaire moyenne en nombre.

L'extrapolation à dilution infinie s'est faite soit graphiquement soit par l'ordinateur de bureau HEWLETT-PACKARD 9100, en utilisant un programme approprié.

- Mesure

Pour éviter un changement de solvant gênant l'osmomètre a été conditionné à l'acétone et le bisphénol A a été utilisé comme étalon.

Les masses moléculaires des fractions se sont trouvées décroître régulièrement de 1 800 juqu'à 500 où elles se sont stabilisées. La présence d'un polymère semble donc bien avoir été mise en évidence. Cependant, ces mesures ne permettaient pas de déterminer si ce polymère correspondait à une masse précise. Il semblait donc intéressant de pouvoir évaluer la dispersion de masse de façon à mettre en évidence la présence d'éventuels polymères de faibles masses.

2) - Mesure de dispersion des masses ; chromatographie par perméation de gel

- Principe

Il s'agit d'une chromatographie liquide dans laquelle on augmente artificiellement par l'emploi de gels de porosité déterminée le trajet des petites molécules qui peuvent pénétrer dans ces gels. C'est ainsi que le volume d'élution d'un composé est fonction décroissante de sa longueur de chaîne.

.../...

- Appareil

L'appareil utilisé est un chromatographe préparatif (G.P.C. 101 Water. Ass.) de façon à pouvoir effectuer différentes vérifications (spectre infra-rouge, masse moléculaire ...).

- Conditions opératoires

- Garnissage des colonnes : gel organique (styragel)
- solvant : T.H.F., traité par soude et distillé
- vitesse d'élution : 40 cm^3/minute
- injection : 1 g dans 100 cm^3
- temps de rétention : environ 2 heures (soit ≃ 5 litres)

- Résultats

Le chromatogramme du produit brut s'est traduit par un massif présentant deux épaulements principaux.

L'étude comparée des chromatogrammes des fractions de plus en plus légères a permis les constatations suivantes :

- déplacement vers les faibles masses et diminution du pic gaussien correspondant aux plus fortes masses
- augmentation d'un pic stable correspondant à une masse de l'ordre de 500.

- Interprétation

Le spectre infra-rouge des fractions de fortes masses recueillies par G.P.C. a présenté un spectre analogue au produit brut mais sans double liaisons acryliques, il s'agirait donc bien d'un polymère du composé cherché.

Par contre, la fraction recueillie, présumée de masse 500, correspondant à un pic bien résolu ne s'est pas révélée conforme à ce que nous attendions.

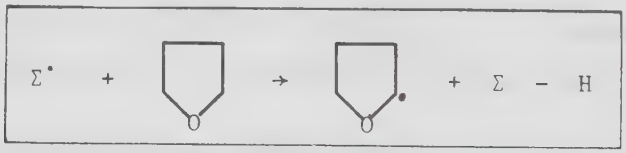
.../...

- L'étude infra-rouge a mis en évidence la disparition des liaisons acryliques et l'apparition d'une bande C aldéhydique.
  ‖
  O
- Le spectre de masse présente, de même, un certain nombre de modifications.

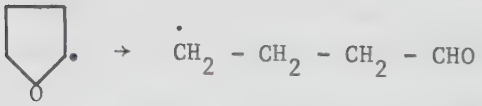
  . un pic moléculaire de 620 environ au lieu de 484 a été observé, soit une augmentation de l'ordre de 140
  . disparition d'un pic important de masse 129 et apparition d'un pic de même importance de masse 201.

Ceci a permis de conclure à une addition de T.H.F. sur la liaison acrylique, soit 2 molécules de T.H.F. par molécule de résine.

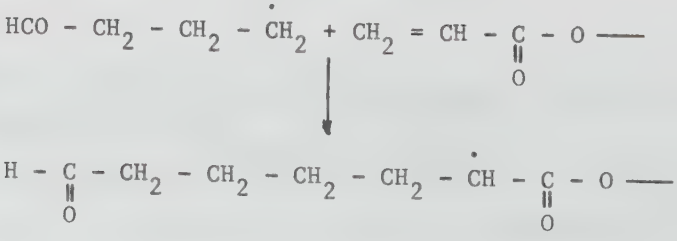
Sachant que le T.H.F. se peroxyde très facilement nous pensons que les peroxydes formés ont pu initier une addition radicalaire selon le mécanisme suivant :



La présence d'un C aldéhydique a fait envisager un arrangement par β scission du ‖ O radical formé.

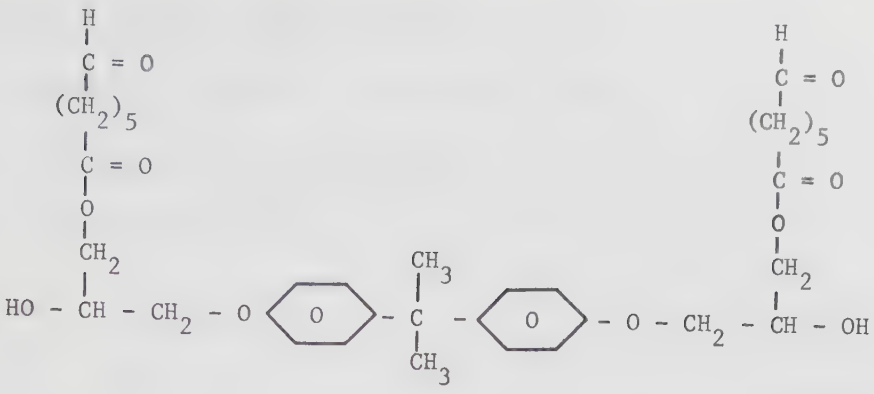


lequel s'est additionné sur la liaison acrylique :

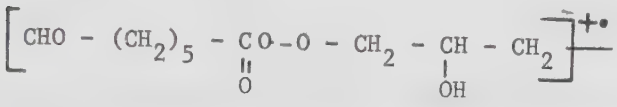


.../...

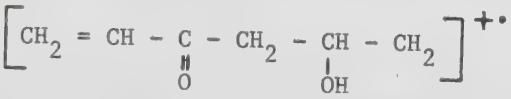
Le composé formé répondrait donc à la formule suivante :



La masse moléculaire de ce composé est de 628 et il présente 2 CO aldéhydiques. Le fragment 201 devrait être :



ce qui expliquerait la disparition du fragment 129 :



lors de l'addition de la molécule de tétrahydrofuranne.

Il va de soi que cette réaction n'a pu avoir lieu qu'en raison de la forte dilution dans le T.H.F.

Une solution nettement plus concentrée, évaporée à l'air libre, a laissé apparaître un composé polymérisé insoluble (polymérisation initiée vraisemblablement par les peroxydes formés dans le T.H.F.).

Le T.H.F. ne peut donc pas être utilisé comme solvant.

Ceci nous a conduit à renoncer à utiliser la chromatographie par perméation de gel comme moyen préparatif. Nous n'avons pas pu, en effet, changer de solvant les colonnes de styragel étant altérées par les autres solvants de nos résines (dérivés cétoniques : acétone, méthyléthylcétone ...).

.../...

- Remarque

Un chromatogramme de G.P.C. a été effectué sur un composé dont on n'avait pas éliminé la méthylisobutylcétone. Alors qu'elle génait les mesures de masse moléculaire en nombre, sa présence est négligeable en G.P.C. en raison de sa forte dilution dans le T.H.F. Le chromatogramme n'a pas révélé de polymères en solution qui seraient donc dûs à notre mode de purification et notamment à l'extraction de la méthylisobutylcétone.

C) - Conclusion

Nous avons donc vu que le mode de purification utilisé entraînait la formation de polymères ce qui nous a conduit à entreprendre un fractionnement par précipitation par non solvant.

Il a été constaté qu'il était inutile d'opérer une purification préalable au fractionnement, les impuretés étant suffisamment solubles dans l'eau pour ne pas précipiter avec la résine.

Tous nos produits ont alors été simplement purifiés par précipitation puis évaporation à l'air libre des traces d'acétone.

VI - CARACTERISATION DES COMPOSES B.A.G.

A) Produit B.A.G.

1) Mesure de masse moléculaire

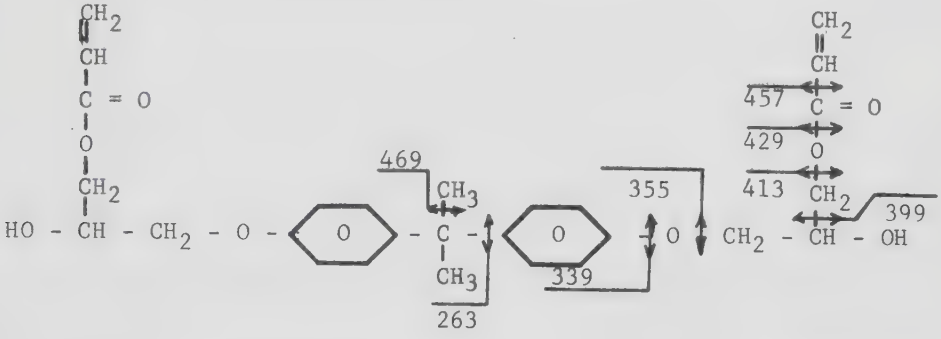
Spectre de masse

Ce composé de masse théorique 484 entre dans une gamme où l'identification des pics est très délicate. Les techniques utilisées (Spectromètre de masse : M.A.T. CH4) n'ont pu nous permettre de déterminer les plus hautes masses qu'à une unité atomique près.

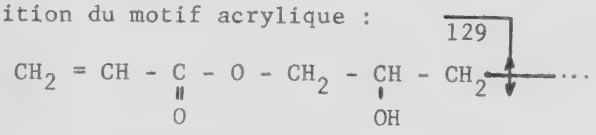
De façon à limiter au maximum les erreurs entraînant un décalage de toutes les masses, une étude approfondie des spectres de l'acrylate de glycidyle et du bisphénol A a été entreprise.

Ce sont donc surtout les pics de masses supérieures qui ont apporté le plus de précieux renseignements.

Le pic moléculaire 484 a été identifié, ainsi que les pics de masse 469, 457, 429, 413, 399, 355, 339 et 263, dont nous proposons l'attribution suivante :



Enfin rappelons la présence du pic 129 qui confirme également l'addition du motif acrylique :



Masse moléculaire moyenne en nombre

Un osmomètre à pression de vapeur a été utilisé. Celui-ci nous a permis de déterminer une masse de 490 environ (pour 484).

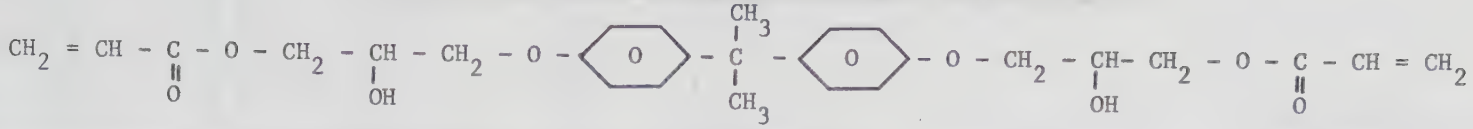
Il est à remarquer que quelques mesures faites dans la méthyléthylcétone ont abouti à une masse moyenne d'environ 620. Ceci laisserait envisager une addition radicalaire de la méthyléthylcétone sur les doubles liaisons ($CH_3COC_2H_5$: M = 72).

L'utilisation de l'acétone nous a permis d'éviter ce phénomène et d'obtenir ainsi des résultats nettement plus cohérents.

2) Spectre Infra-rouge

L'attribution précédente du spectre infra-rouge de l'acrylate de glycidyle, l'étude de l'évolution du spectre au cours de la synthèse de la résine B.A.G. ainsi qu'en cours d'irradiation nous ont permis l'interprétation suivante :

ATTRIBUTION DU SPECTRE INFRA-ROUGE DE LA RESINE B.A.G.



Position	Attribution	En corrélation avec				Evolution en cours de synthèse	Comportement sous irradiation γ	Remarques et références
		Acrylate de glycidyle		Bisphénol A				
		motif acrylique	motif époxydique	motif aromatique	groupe phénol			
5,78 µ	ν (C = O)	x				Sans changement	Sans changement	Cf. attribution infra-rouge acrylate de glycidyle
6,12 µ 6,18 µ	ν (C = C) acrylique	x				Sans changement	Diminution	- " -
6,18 µ	ν (C = C) aromatique			x		Sans changement	Sans changement	SZYMANSKI (8)
6,26 µ	ν (C = C) aromatique			x		Léger déplacement et moins intense	Sans changement	A attribuer à la modification des substituants des cycles para-substitués
6,62 µ	ν (C = C) aromatique			x		Sans changement	Sans changement	Bande forte et caractéristique pouvant servir de référence
6,72 µ	δ (CH_2) époxydique		x			Disparition	Néant (n'existe plus dans la BAG)	Cf. attribution infra-rouge acrylate de glycidyle
6,86 µ	δ (CH_2) aliphatique					Peu de variation	Pas de déplacement légère augmentation	Augmentation vraisemblablement due à l'ouverture des doubles liaisons
6,86 µ	ν (C = C) aromatique			x		Léger déplacement 6,95 µ → 6,86 µ	Sans changement	SZYMANSKI (8)

.../...

7,10 µ	δ (= C$\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$) "scissoring"	x				Sans changement	Diminution	Bande forte et caractéristique
7,20 ET 7,30 µ	δ (CH_3)					Sans changement	Sans changement	SZYMANSKI (8) Spectre du diphényl propane par exemple
7,40 µ	t (CH_2) de cycle		x			Disparition	Néant (n'existe plus dans la BAG)	Cf. Attribution infra-rouge acrylate de glycidyle
7,70 µ	ν (C - C) C = C $\overset{\downarrow}{-}$ C(=O)	x				Sans changement	Diminution	- " -
7,86 µ	ν (C - O) C - O $\overset{\downarrow}{-}$ CH_2 O					Sans changement	Sans changement	A associer avec ν (CO) : 8,40 µ C(=O) $\overset{\downarrow}{-}$ O - CH_2---
	et ν (C - C) epoxy en phase		x			Disparition	Néant	Cf. attribution infra-rouge acrylate de glycidyle Très difficile à utiliser pour doser les époxydes
8 µ	ν (Ø - O)					Apparition	Sans changement	Caractérise le produit formé R-CH(-O-)-CH_2 + HO-Ø → R-CH(OH)-CH_2-O-Ø
8,25 µ	β (OH) phénol				x	Disparition	Néant	SZYMANSKI (8) Bande large pouvant masquer ν (Ø - O)

.../...

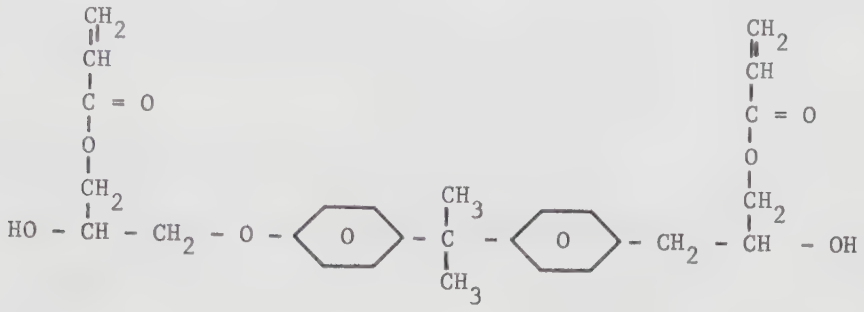
8,40 µ	ν (C = O)	x			Sans changement	Sans changement	Un β (CH) aromatique peut éventuellement se superposer
9 µ	ν (C - O) alcool secondaire				Apparition	Sans changement	Cf. Attribution infra-rouge acrylate de glycidyle action d'HCl Peut caractériser l'ouverture des époxydes
9,20 µ	β (CH) aromatique			x	Diminution	Sans changement	A attribuer à la modification des substituants des cycles para-substitués
9,44 µ	r (= CH_2)	x			Sans changement	Diminution	Cf. Attribution infra-rouge acrylate de glycidyle
9,58 µ	ν (C - O)-Ø				Apparition	Sans changement	Caractérise la formation du produit $R\text{-}\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}\text{-}CH + HO\text{-}Ø \rightarrow R\text{-}\underset{\vert}{CH}\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Ø$ (O ; OH)
9,90 µ	β (CH) aromatique			x	Sans changement	Sans changement	SZYMANSKI (8)
10,12 µ	t (= CH_2)	x			Sans changement	Diminution	Cf. Attribution infra-rouge acrylate de glycidyle
10,95 µ	δ (C - C) symétrique		x		Disparait	Néant	Permet de doser les époxydes

.../...

11,7 µ	δ (C – C) O antisymétrique		x			Disparait	Néant	Permet de doser les époxydes
12 µ	γ (CH) aromatique			x		Sans changement	Sans changement	Caractérise les composés aromatiques para-substitués (bonne bande de référence)
12,34 µ	γ (= CH) acrylique	x				Sans changement	Diminution	Cf. attribution infra-rouge Acrylate de glycidyle Bon moyen de dosage de liaisons acryliques

3) - Conclusion

Il est donc probable que le composé B.A.G. purifié soit bien le produit de condensation de 2 molécules d'acrylate de glycidyle sur une molécule de bisphénol A par ouverture des groupements époxydes sur les fonctions phénol soit :



B) - Produit B.A.G.'

Nous rappellerons que ce produit diffère du précédent par le remplacepent, lors de la synthèse, du bis(hydroxy.4 phényl)2.2. propane (bisphénol A) par le bis(hydroxy.4 phényl)2.2. butane ; ceci revient à substituer un groupement CH_3 du carbone joignant les 2 noyaux aromatiques par un $C_2 H_5$.

Nous avons alors calqué notre mode de caractérisation sur le précédent.

1) - Mesure de masses moléculaires

- Spectre de Masse

Les mêmes difficultés ont été rencontrées. Nous avons pu retrouver les pics dûs au bisphénol grâce à une identification préalable (242 et 213 notamment). Avec une précision de l'ordre de celle de l'étude précédente, nous avons découvert un grand nombre de pics communs aux résines B.A.G. et B.A.G.' laissant envisager un mode de fractionnement identique (456, 413, 355, 339, 256). Les pics supérieurs (498 et 471) sont par contre, caractéristiques du composé et confirment la masse moléculaire du composé envisagé.

.../...

Le pic 129 est ici également présent.

- Masse moléculaire moyenne en nombre

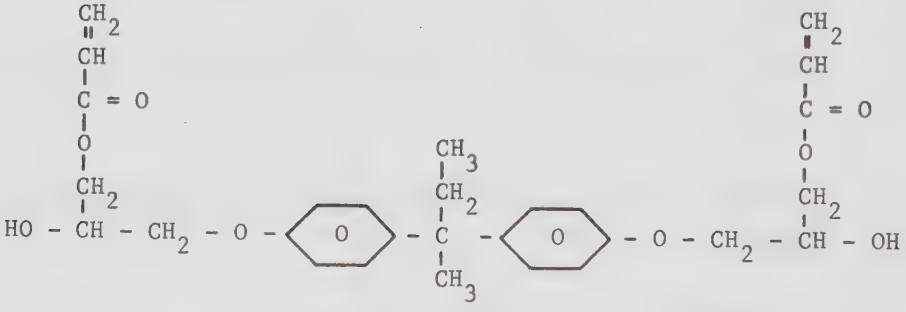
Conformément à notre attente, la substitution du groupement CH_3 par $C_2 H_5$ a majoré cette masse. Nous avons, en effet, mesuré une masse d'environ 510 (494 pour le B.A.G.)

2) - Spectre infra-rouge

Ce spectre est très proche de celui de la résine B.A.G., seule une légère différence sur les ν (C - H_2) peut être observée par une légère augmentation du pic.

3) - Conclusion

Nous pensons ainsi pouvoir attribuer au composé B.A.G. la structure suivante :



C) - Produits B.A.G.$_F$

Comme la résine B.A.G.' ce dérivé est très proche du produit B.A.G. : utilisation du bis(hydroxy.4 phényl)2.2 méthane. D'où les résultats très voisins obtenus de la même manière.

1) - Mesure de masses moléculaires

- Spectre de masse

Le pic moléculaire (456 ± 1) semble avoir été décelé.

- Masse moléculaire en nombre : 470

.../...

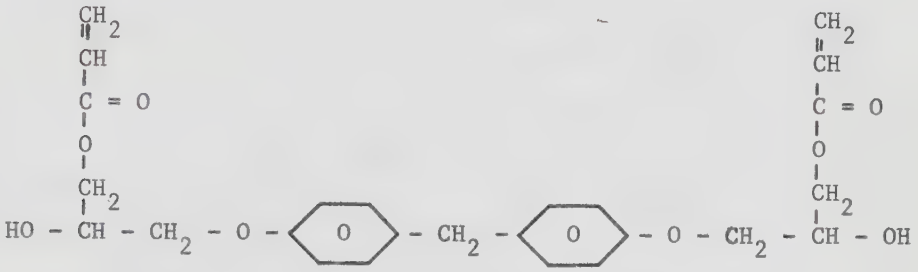
2) - Spectre infrarouge

Celui-ci présente quelques différences dues à la disparition des groupements - CH_3 (disparition des bandes à 7,20 et 7,30 μ : δ (CH_3).

On note également une assez sensible modification des vibrations de déformation relatives au motif aromatique (γ (= CH) aromatique parasubstitué assez perturbé).

3) - Conclusion

Nous pensons ainsi pouvoir attribuer au produit $B.A.G._F$ la structure suivante :



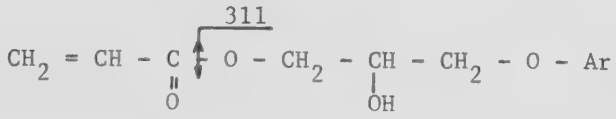
D) - Produit H.A.G.

Ce composé a également été soumis aux mêmes examens.

1) - Mesure de masses moléculaires

- Spectre de masse

Le pic moléculaire 366, ainsi que les pics 348 (M-18) et 311 d'assez forte intensité, ont pu être mis en évidence.



- Masse moyenne en nombre : 380

.../...

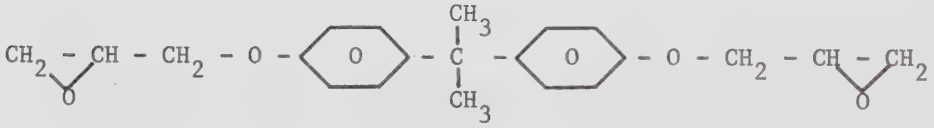
2) - Spectre infrarouge

Ce spectre est très voisin des précédents, si ce n'est par la plus faible intensité des bandes aromatiques.

3) - Formule proposée

E) - Comparaison entre le produit B.A.G. et l'EPON 827

Lors d'un calcul de masse moléculaire précédent fondé sur l'indice d'époxyde de l'épon 827, nous avions pensé pouvoir lui attribuer en première approximation la formule :



La modification par l'acide acrylique aurait donc dû permettre la synthèse du produit B.A.G. En fait, la comparaison des spectres infrarouges très proches laisse apparaître nettement moins de motifs aromatiques (rapport des bandes $\frac{\gamma\ (=CH)\text{aromatique}}{\gamma\ (=CH)\text{acrylique}}$).

Ceci laisserait envisager la présence de composés à caractère aliphatique dans l'EPON 827.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION GAMMA DES RESINES SYNTHETISEES

I - EFFET DES RAYONNEMENTS IONISANTS - IDEE DIRECTRICE

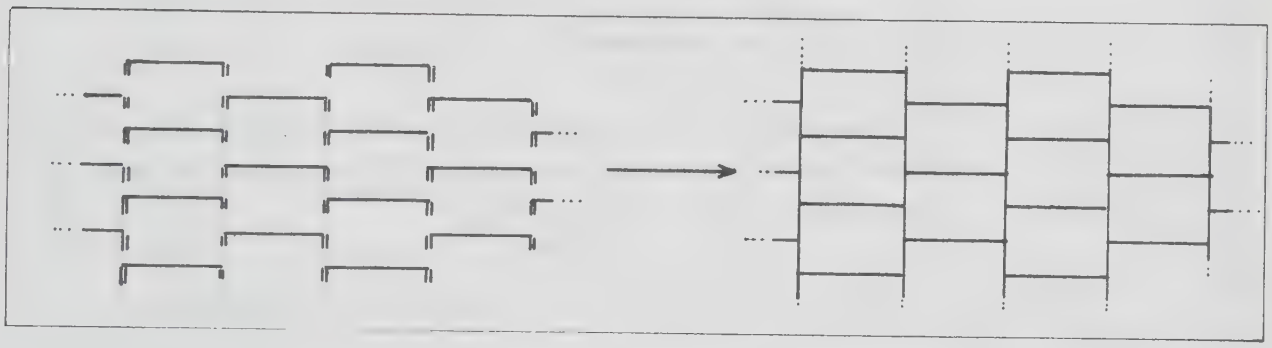
En raison de leur forte énergie ces rayonnements ont une action complexe sur les systèmes organiques.

Ils entraînent notamment la formation de radicaux libres pouvant initier une polymérisation. Par irradiation des résines synthétisées, on peut donc initier une polymérisation de type radicalaire des liaisons acryliques.

Ce procédé évite ainsi l'incorporation des initiateurs classiques entraînant une certaine hétérogénéité du milieu et surtout un temps de mise en oeuvre forcément limité.

L'irradiation gamma permet donc par ouverture de ces liaisons acryliques la formation d'un polymère réticulé en raison de la présence de deux motifs acryliques par molécule monomère.

En supposant une réticulation parfaite due à la disposition idéale des molécules monomères, l'action du rayonnement gamma pourrait être schématisée ainsi :



II - CARACTERISATION INFRAROUGE DE LA CONVERSION DES DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES

A) - Techniques opératoires

1) - Disposition de l'échantillon

La résine pure est placée entre deux faces de chlorure de sodium séparées par une cale de "Téflon" de 13 microns et serrées dans un porte fenêtre vissant.

.../...

L'échantillon est préparé vingt quatre heures à l'avance pour obtenir une épaisseur rigoureusement stable contrôlée par une répétition cyclique de spectres infrarouges.

2) - Spectromètres infrarouges

Deux spectromètres PERKIN-ELMER ont pu être utilisés. Le modèle 225 très demandé en raison de ses performances a été limité à l'utilisation de son expanseur d'échelle qui nous a permis de joindre les spectres des différentes résines en vue d'une appréciation qualitative. Le modèle 221 a pu par contre, être utilisé à plein temps pendant plusieurs mois pour doser l'évolution des liaisons acryliques en fonction de la dose d'irradiation.

3) - Conditions d'irradiation

La résine placée entre les faces de Na Cl a été directement irradiée en plaçant l'ensemble du porte fenêtre a proximité d'une source de Césium 137.

La dosimétrie a été effectuée au préalable en disposant dans les mêmes conditions des pastilles thermoluminescentes d'alumine.

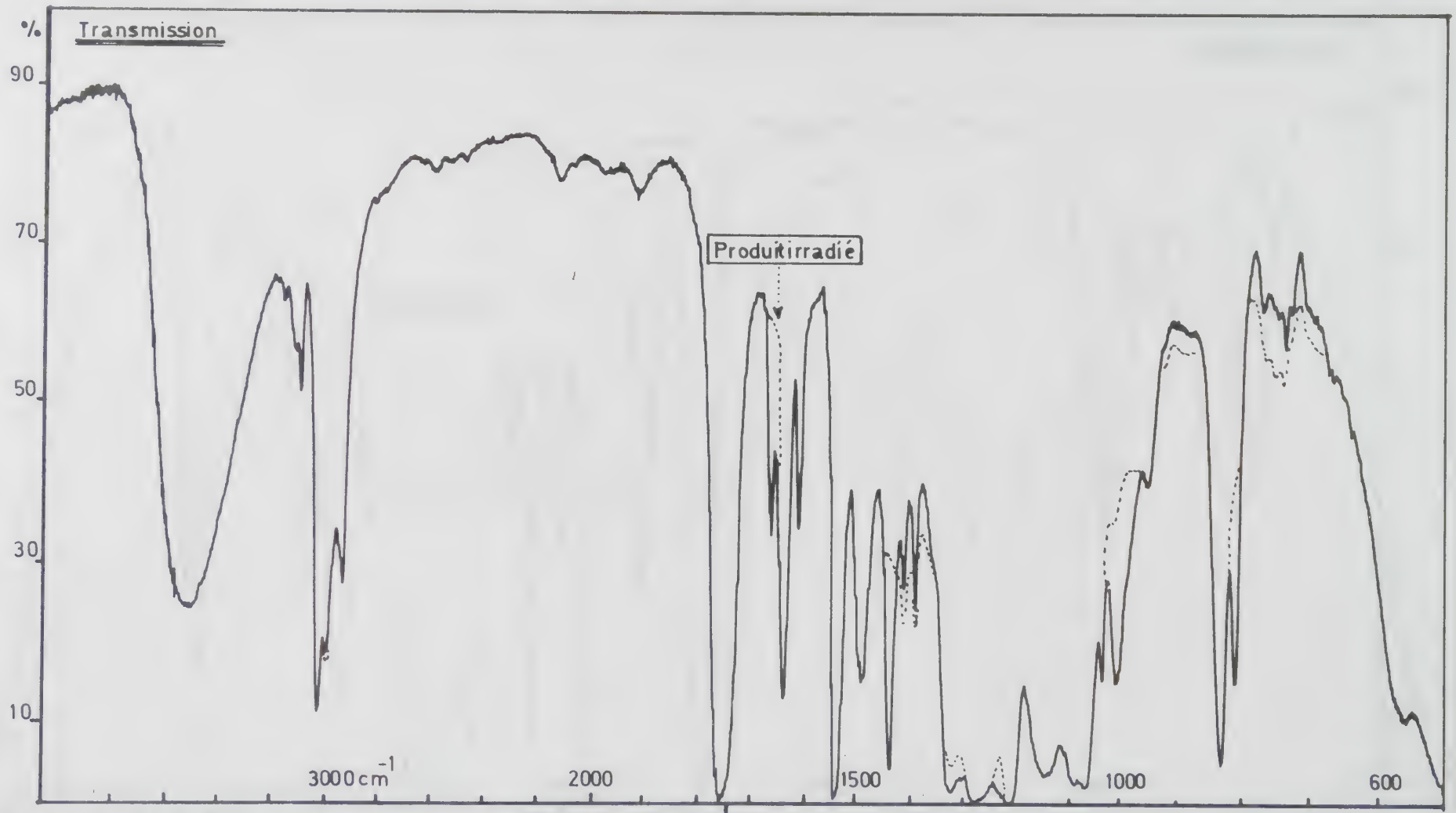
Nous avons ainsi pu déterminer que le film de résine absorbait 330.000 rads/h (le rad correspond à l'absorption de 100 ergs par gramme de matière irradiée).

B) - Etude de l'évolution des spectres infrarouges sous irradiation

Pour chacune des 8 résines synthétisées (827 mod., 812 mod., 871 mod., 106 mod., B.A.G., B.A.G.', $B.A.G._F$, H.A.G.) la comparaison entre les spectres infrarouges avant et après irradiation (10 Mégarads) ont mis en évidence les mêmes comportements (Figures 19 à 26).

C'est ainsi qu'ont disparu les bandes caractéristiques de la double liaison acrylique :

.../...



ARALDITE AW 106 MODIFIEE

Influence de l'irradiation gamma

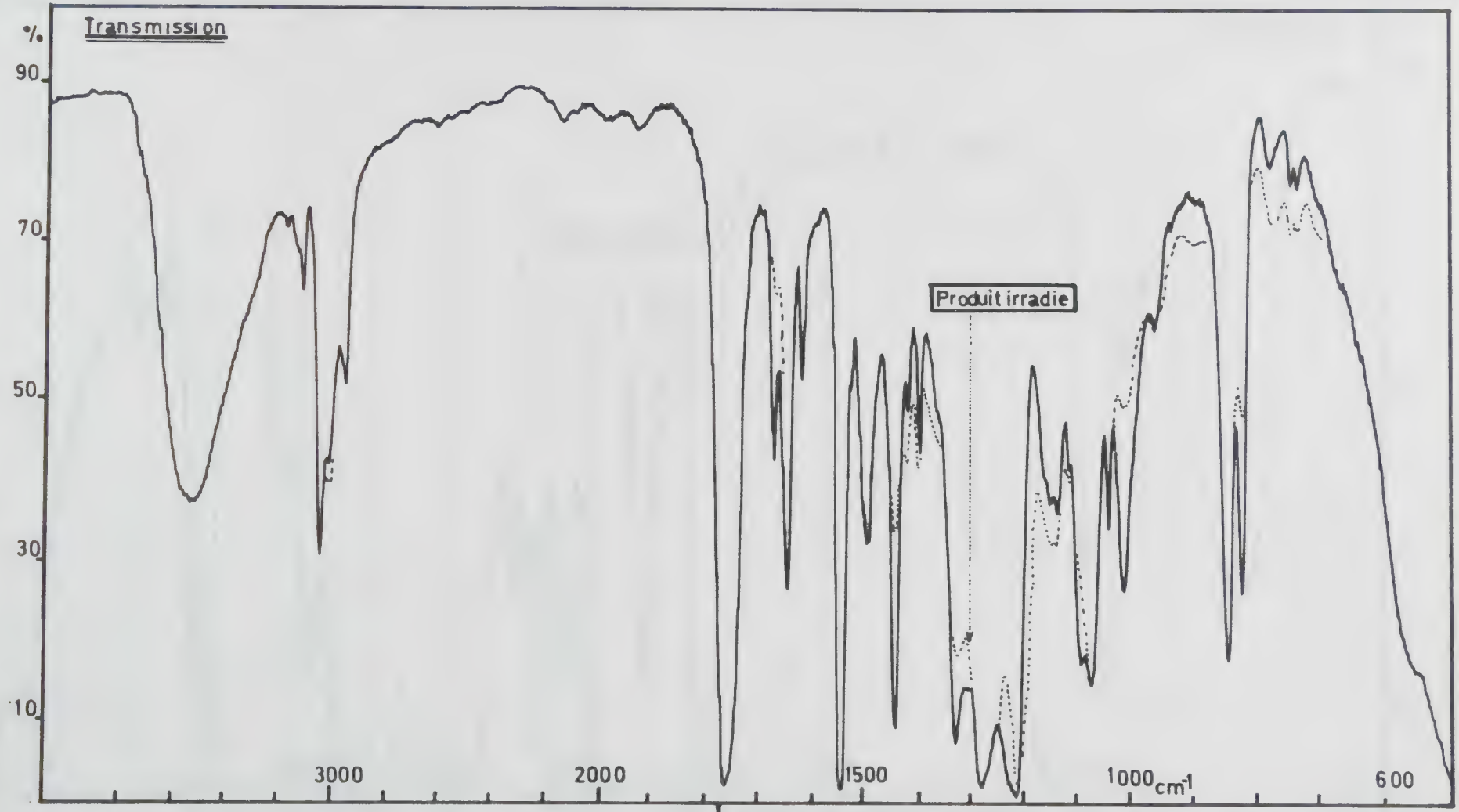
SPECTROMETRE INFRAROUGE : PERKIN ELMER 225

Echantillon : Film de résine pure.

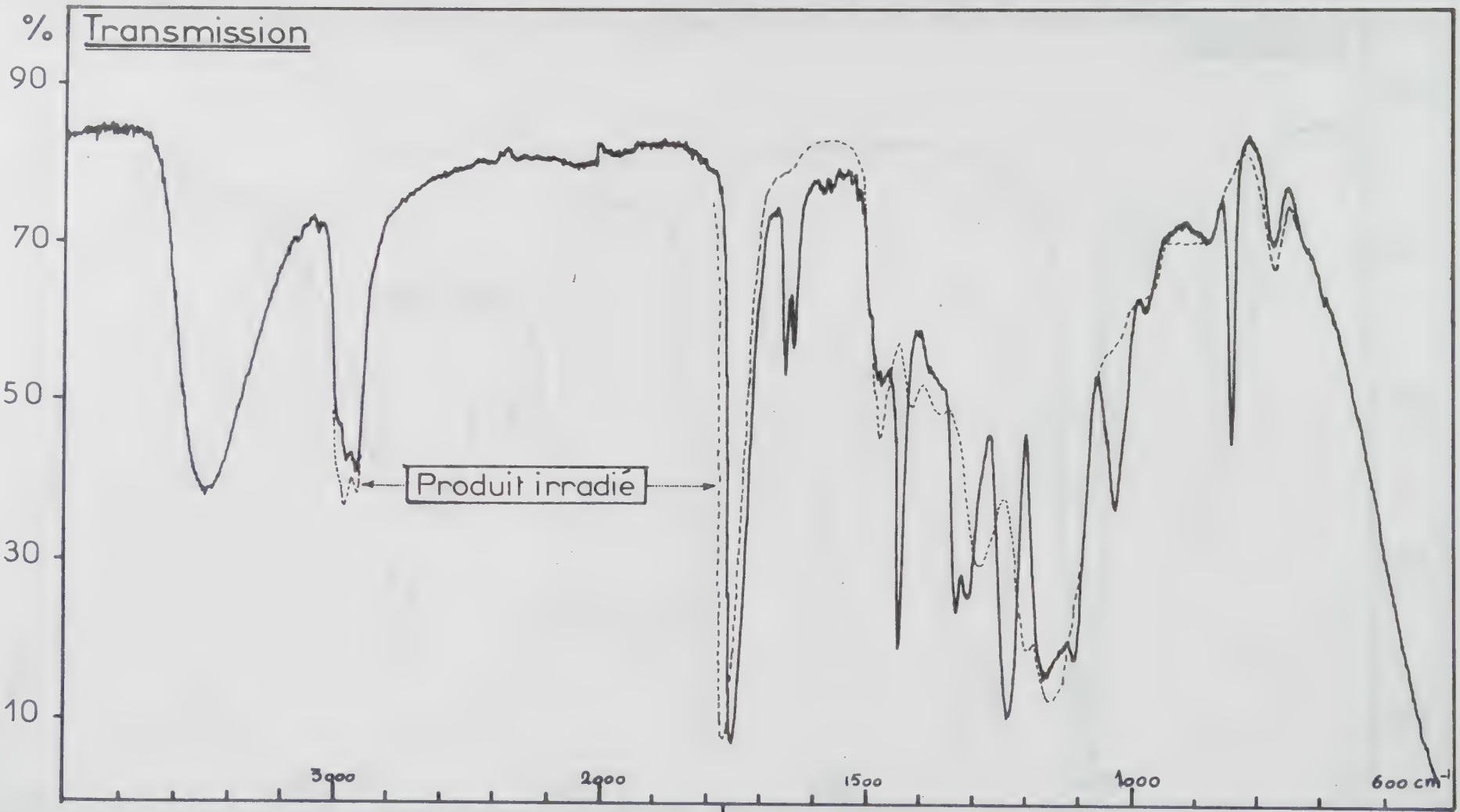
Figure 19

Support : Faces Na Cl

Cale : Téflon 13 microns



EPON 827 MODIFIEE	SPECTROMETRE I.R : Perkin Elmer 225
Influence de l'irradiation gamma	Echantillon : Film de resine pure
Figure (20)	Support : Faces Na Cl Cale : Téflon 13 microns



EPON 812 MODIFIEE

SPECTROMETRE I.-R. : Perkin Elmer 225

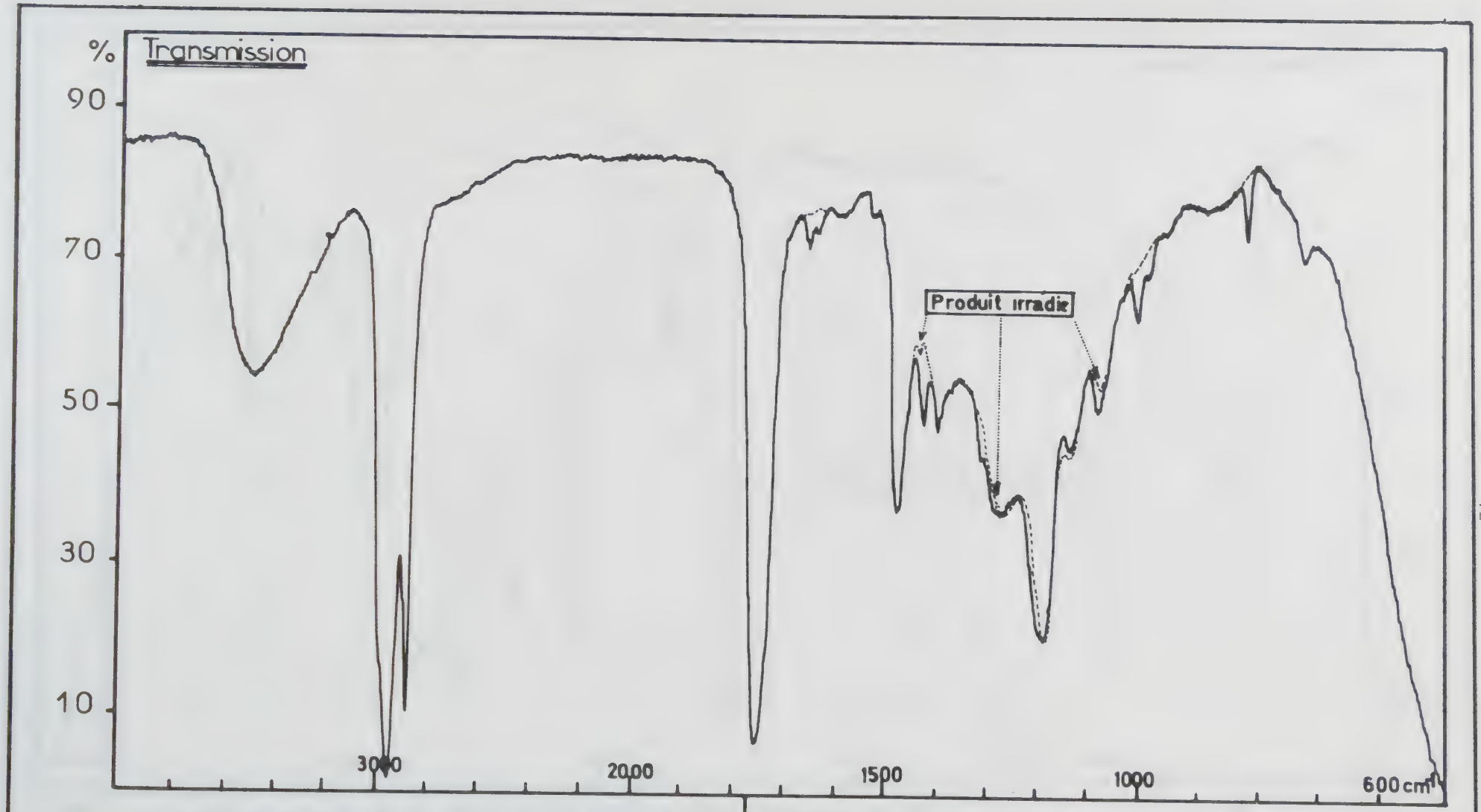
Influence de l'irradiation gamma

Echantillon : Film de résine pure

Figure (21)

Support : Faces NaCl

Cale : Téflon 13 microns



EPON 871 MODIFIEE

SPECTROMETRE I.-R : Perkin Elmer 225

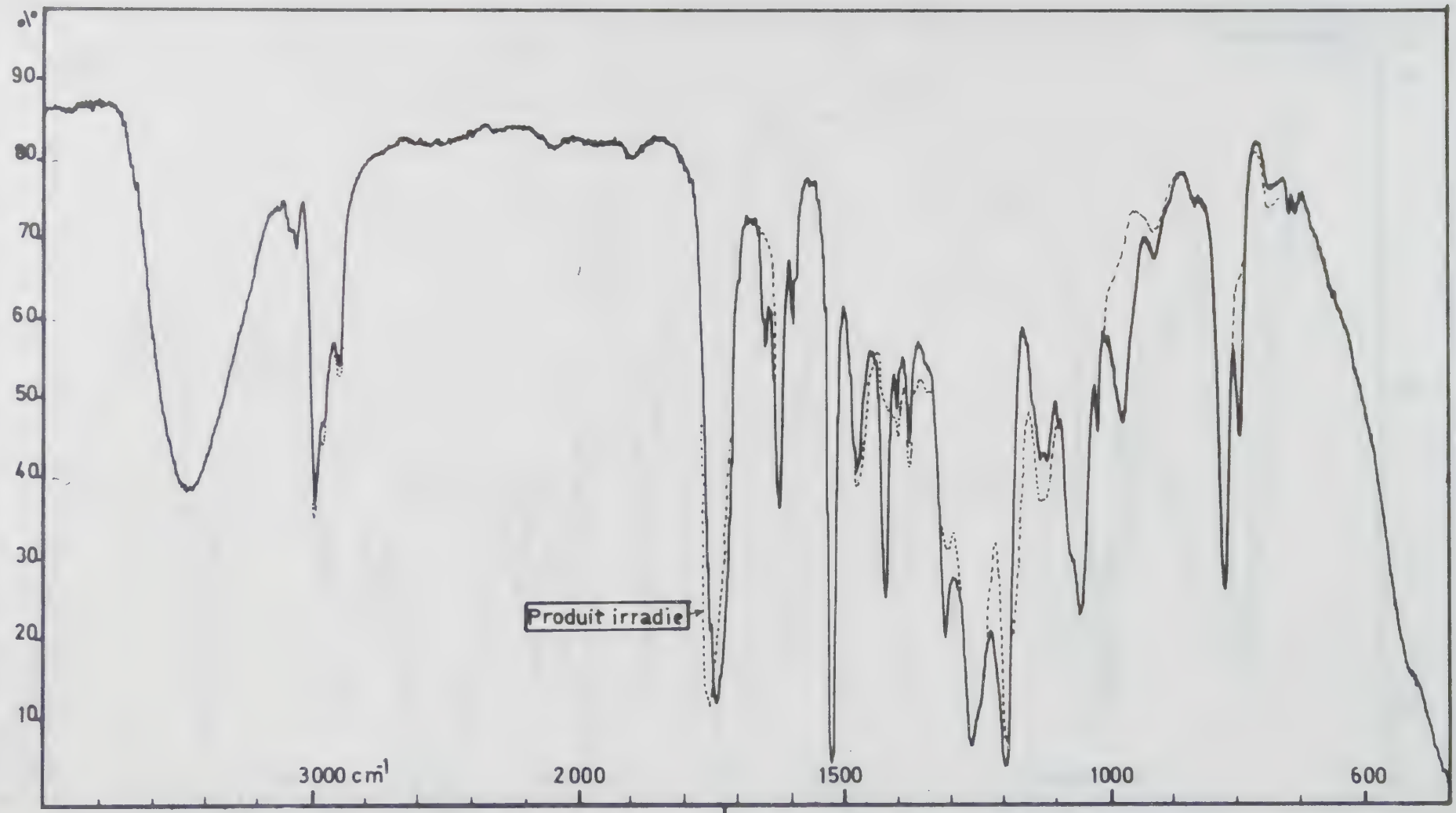
Influence de l irradiation gamma

Echantillon : Film de résine pure.

Figure (22)

Support : Faces NaCl

Cale : Téflon 13microns



PRODUIT B.A.G.

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 225

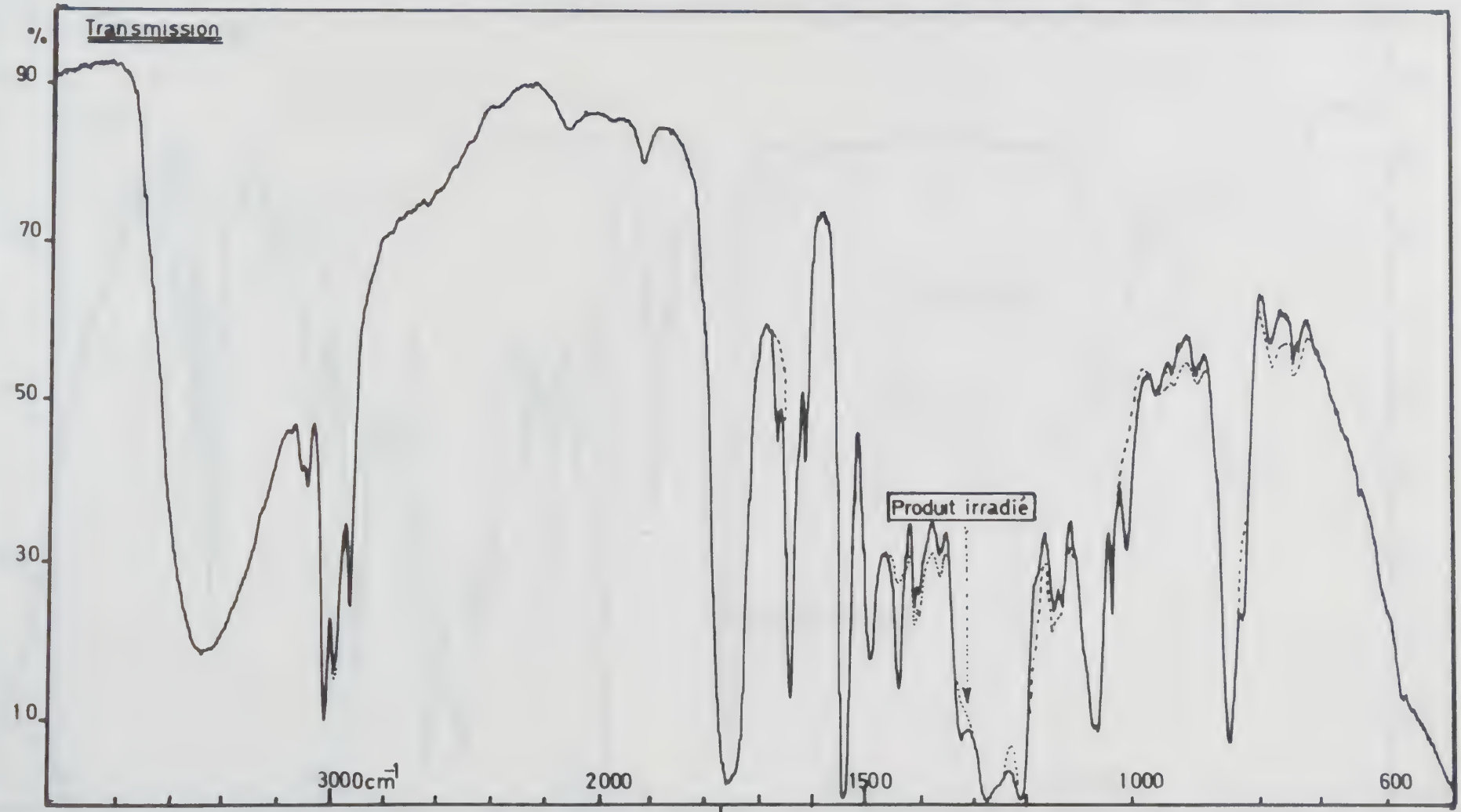
Influence de l'irradiationgamma

Echantillon : Film de résine pure.

Figure 23

Support : Faces NaCl

Cale : Téflon 13 microns



PRODUIT BAG'

Influence de l'irradiation gamma

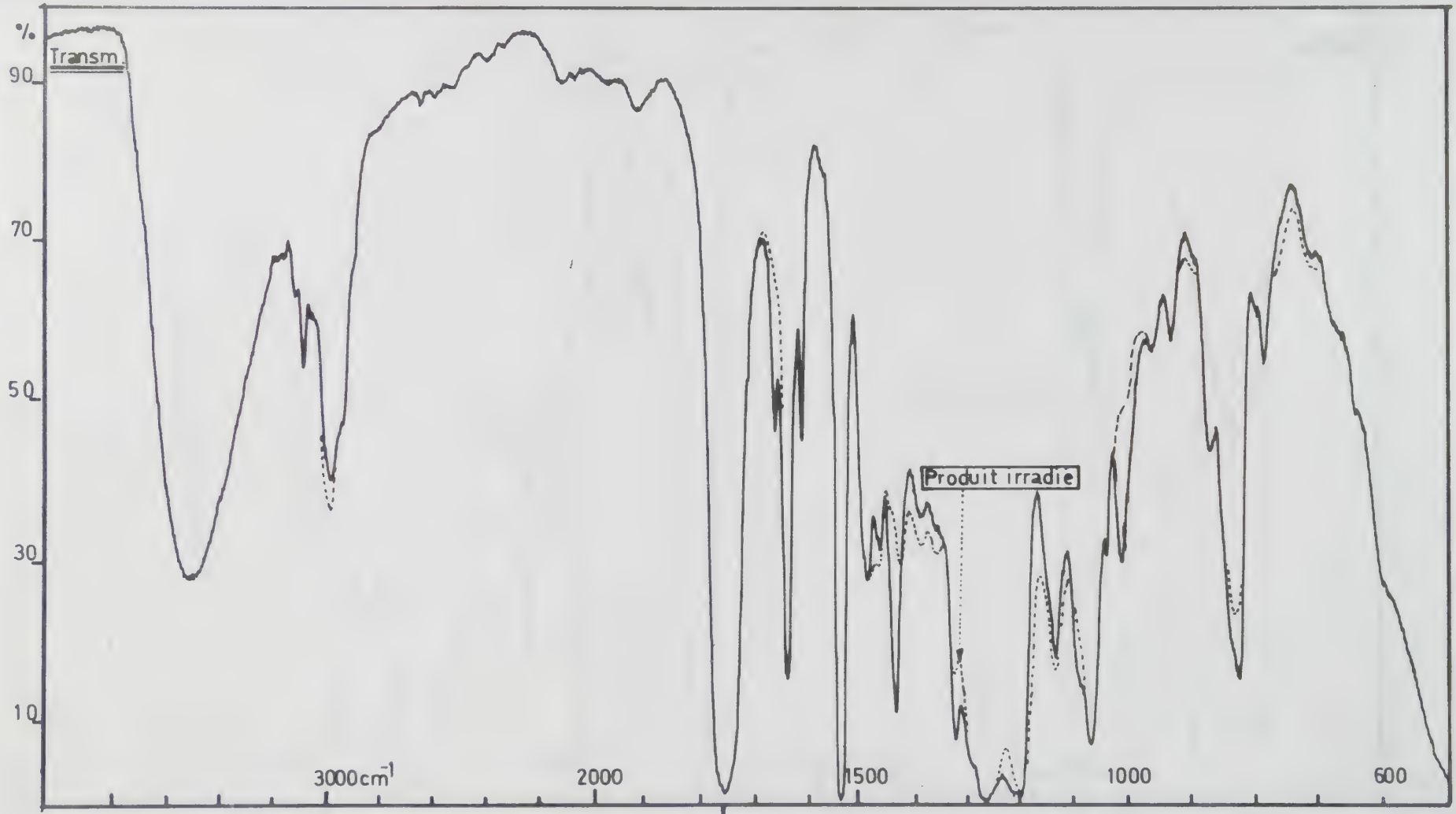
Figure 24

SPECTROMETRE INFRAROUGE : PERKIN ELMER 225

Echantillon : Film de résine pure

Support : Face Na Cl

Cale : Téflon 13 microns



PRODUIT B AG f

SPECTROMETRE INFRAROUGE : PERKIN ELMER 225

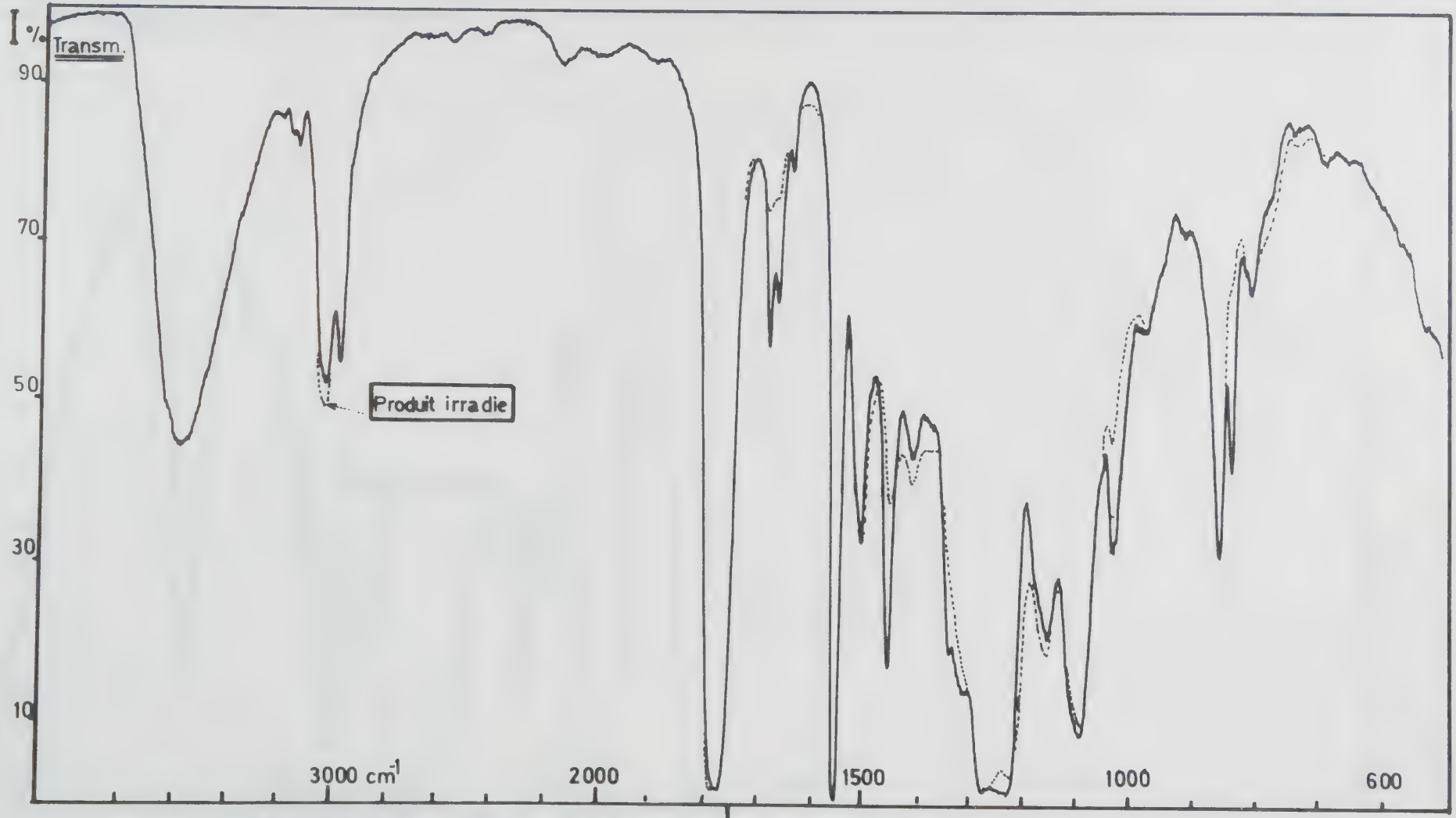
Influence de l'irradiation gamma

Echantillon:: Film de résine pure

Figure 25

Support : Faces Na Cl

Cale : Téflon 13 microns



PRODUIT HAG

SPECTROMETRE INFRAROUGE : PERKIN ELMER 225

Influence de l'irradiation gamma

Echantillon : Film de résine pure

Figure 26

Support : Faces Na Cl

Cale : Téflon 13 microns

ν (C = C Acryl) : 6,12 - 6,18 µ

δ (= $C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$) : 7,10 µ

r (= CH_2) : 9,44 µ

t (= CH_2) : 10,12 µ

γ (= CH Acryl) : 12,3 µ

On a pu également constater un déplacement vers les courtes longueurs d'onde du ν (C = O) qui peut fort bien s'expliquer par la disparition de la conjugaison entre C = O et C = C.

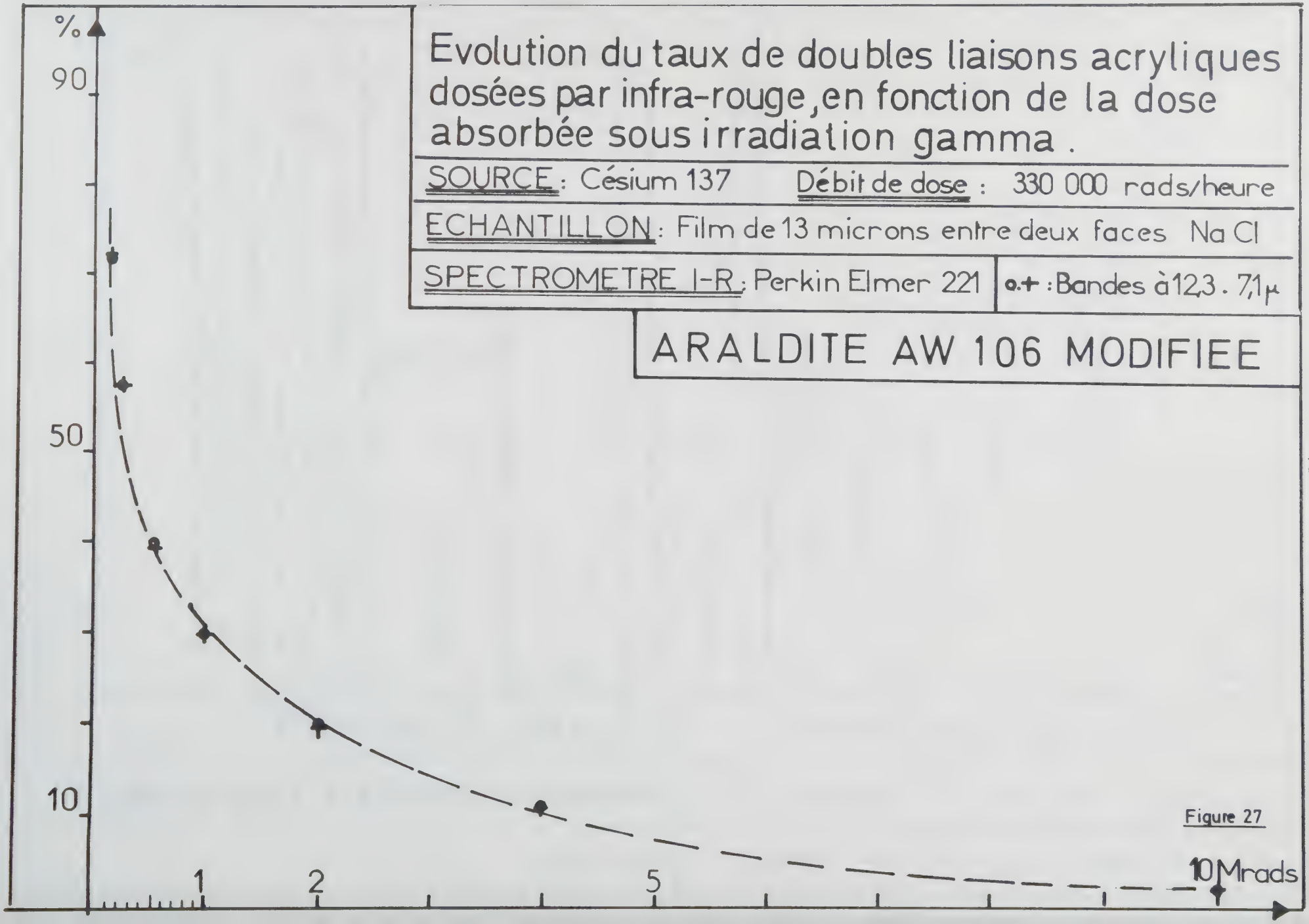
Enfin, on note également une augmentation d'un pic vers 6,90 µ attribuée au δ (CH_2) aliphatique tout à fait en accord avec l'ouverture des doubles liaisons.

C) - Evolution du taux de liaisons acryliques

1) - Mode de dosage

En utilisant un spectromètre très stable (marche continue de l'appareil) et des films d'épaisseur bien calibrée selon la méthode précédente, les spectres d'une même résine irradiée successivement à huit doses différentes (0 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1,2 - 5 - 10 Mégarads) ont pu être superposés. En utilisant les bandes à 12,3 - 7,10 et 6,12 µ, il a été possible de tracer les courbes représentant le taux de liaisons acryliques en effectuant le rapport D/D_o.

.../...



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 | o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

ARALDITE AW 106 MODIFIEE

Figure 27

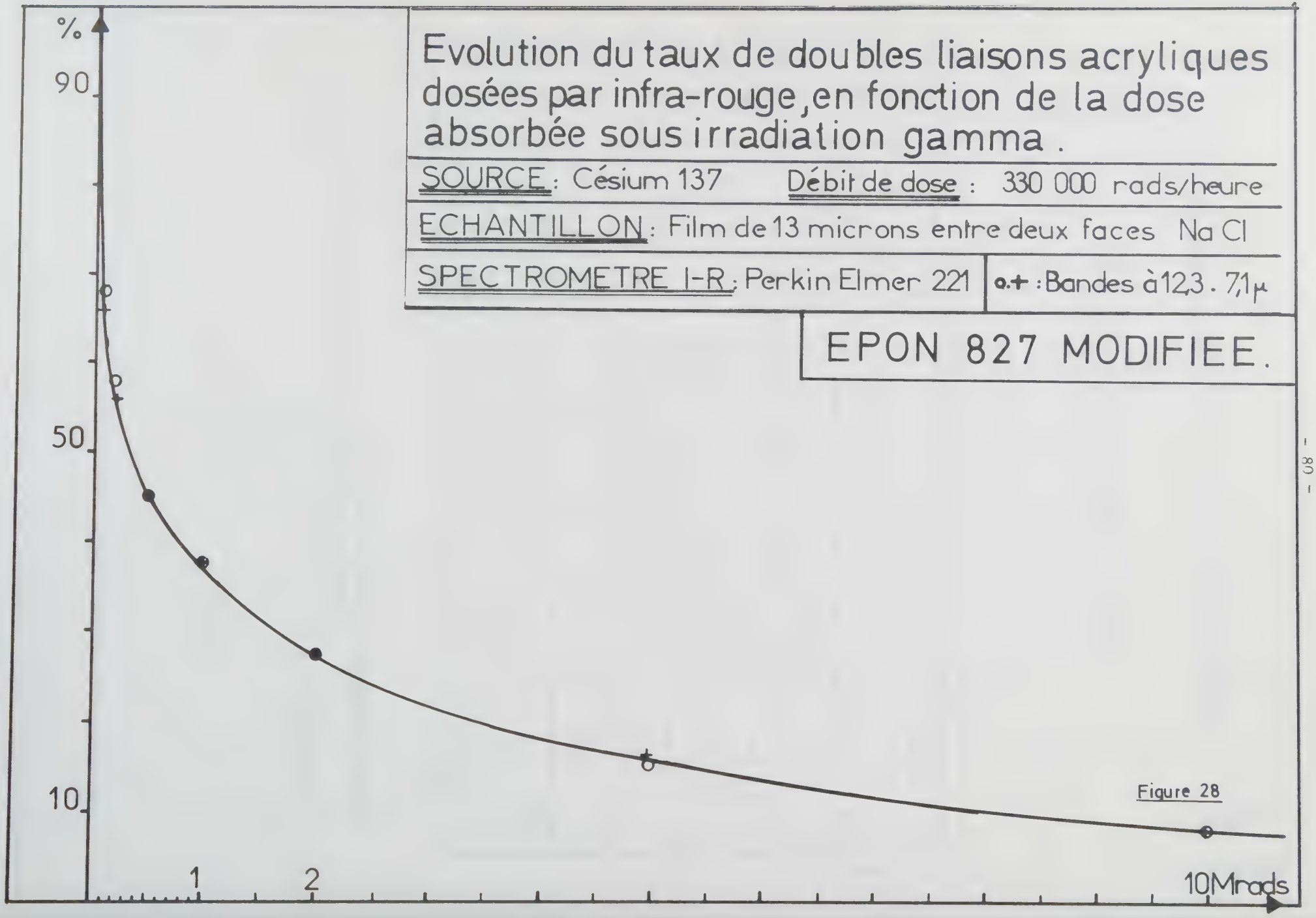
EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

ARALDITE AW 106 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,40	100 %	0,68	100 %	0,23	100 %
100 000	0,285	71 %	0,49	72 %	0,16	70 %
200 000	0,23	57 %	0,39	57 %	0,13	56 %
500 000	0,16	40 %	0,27	39 %	0,09	39 %
$1 . 10^6$	0,12	30 %	0,20	29 %	0,065	28 %
$2 . 10^6$	0,08	20 %	0,13	19 %	0,045	19 %
$4 . 10^6$	0,045	12 %	0,075	11 %	0,025	10 %
$10 . 10^6$	0,015	3 %	0,02	3 %	-	-

Mode d'irradiation : Source au Césium 137
Débit de dose 330.000 rads/heure

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 — Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 — o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

EPON 827 MODIFIEE.

Figure 28

EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

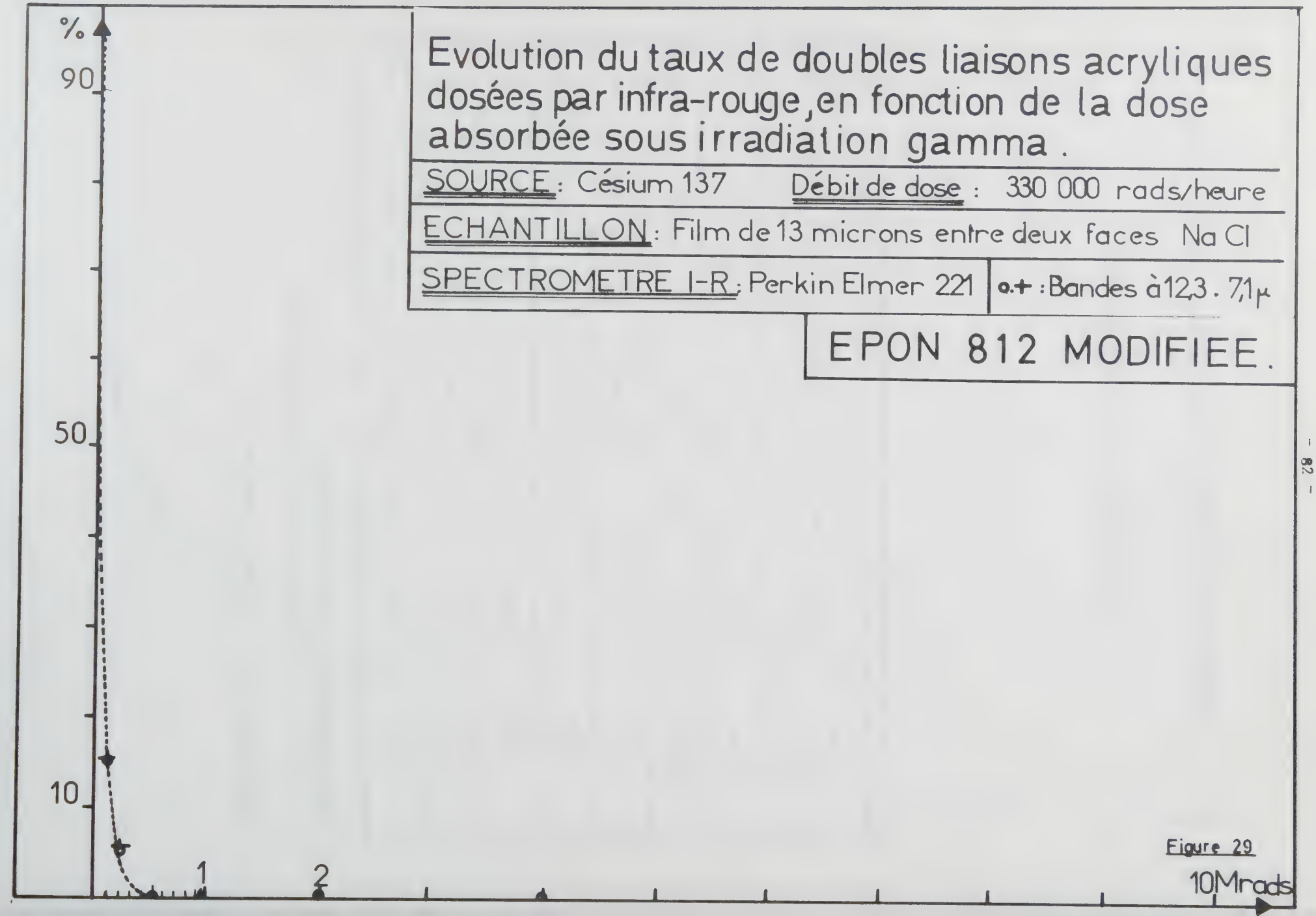
EPON 827 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,235	100 %	0,445	100 %	0,142	100 %
100 000	0,155	66 %	0,305	68 %	0,100	70 %
200 000	0,133	56 %	0,255	57 %	0,081	57 %
500 000	0,105	45 %	0,200	45 %	0,057	40 %
$. 10^6$	0,087	37 %	0,170	38 %	0,049	35 %
$2 . 10^6$	0,065	28 %	0,120	27 %	0,042	29 %
$5 . 10^6$	0,039	16,5 %	0,070	15,5 %	0,028	19,5 %
$10 . 10^6$	0,019	8,0 %	0,035	7,8 %	0,014	9,8 %

Mode d'irradiation : Source au Césium 137

Débit de dose : 330.000 rads/heure.

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 | o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 µ

EPON 812 MODIFIEE.

Figure 29

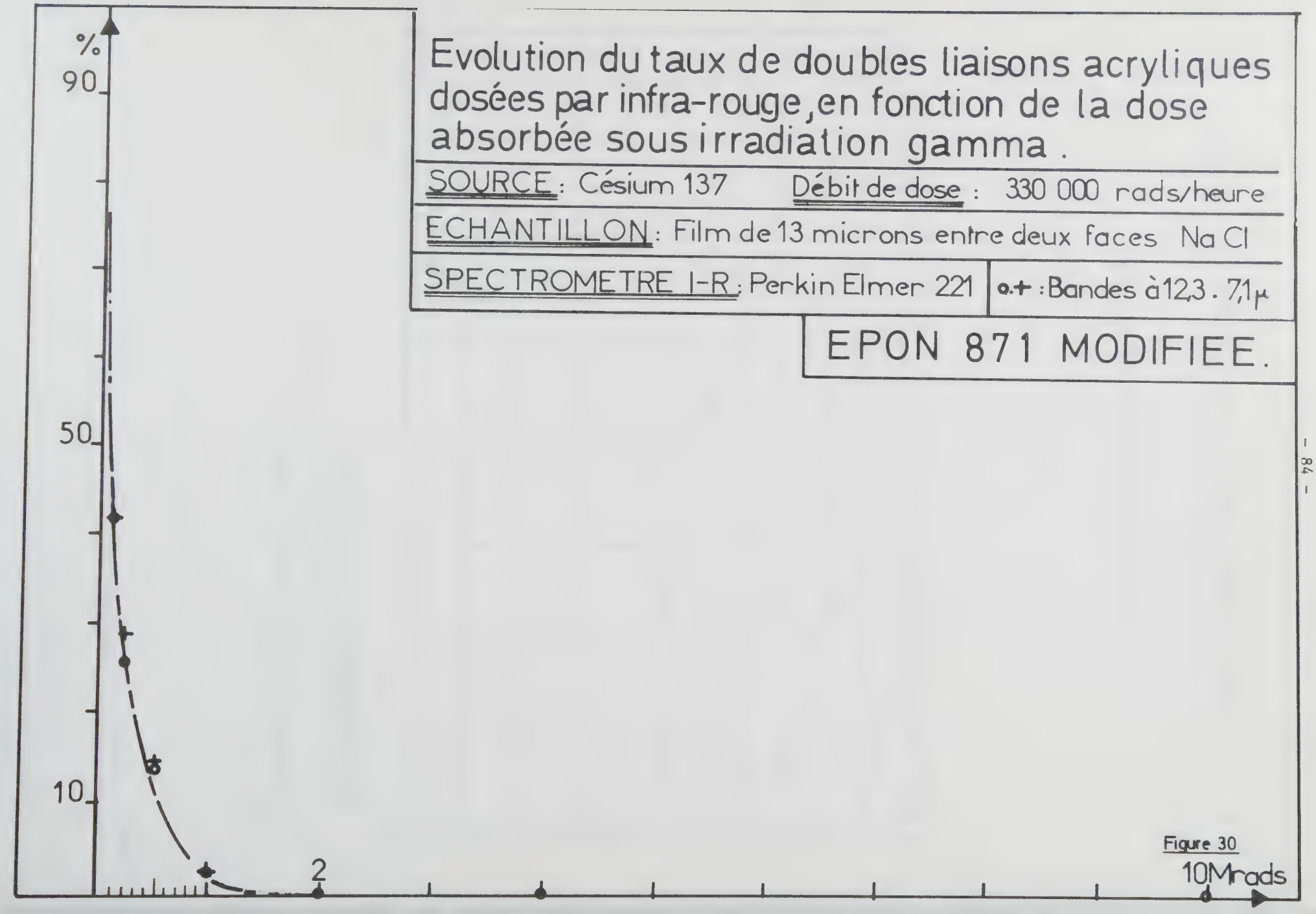
EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

EPON 812 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,284	100 %	0,455	100 %	0,168	100 %
100 000	0,035	12,4 %	0,058	12,7 %	0,020	11,9 %
200 000	0,014	5 %	0,029	6,3 %	0,009	5 %
500 000	0,005	1,5 %	0	0 %	0	0 %
$1 . 10^6$	0	0 %	0	0 %	0	0 %
$2 . 10^6$	0	0 %	0	0 %	0	0 %
$4 . 10^6$	0	0 %	0	0 %	0	0 %
$10 . 10^6$	0	0 %	0	0 %	0	0 %

Mode d'irradiation : Source au Césium 137
Débit de dose 330.000 rads/heure

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 | o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

EPON 871 MODIFIEE.

Figure 30

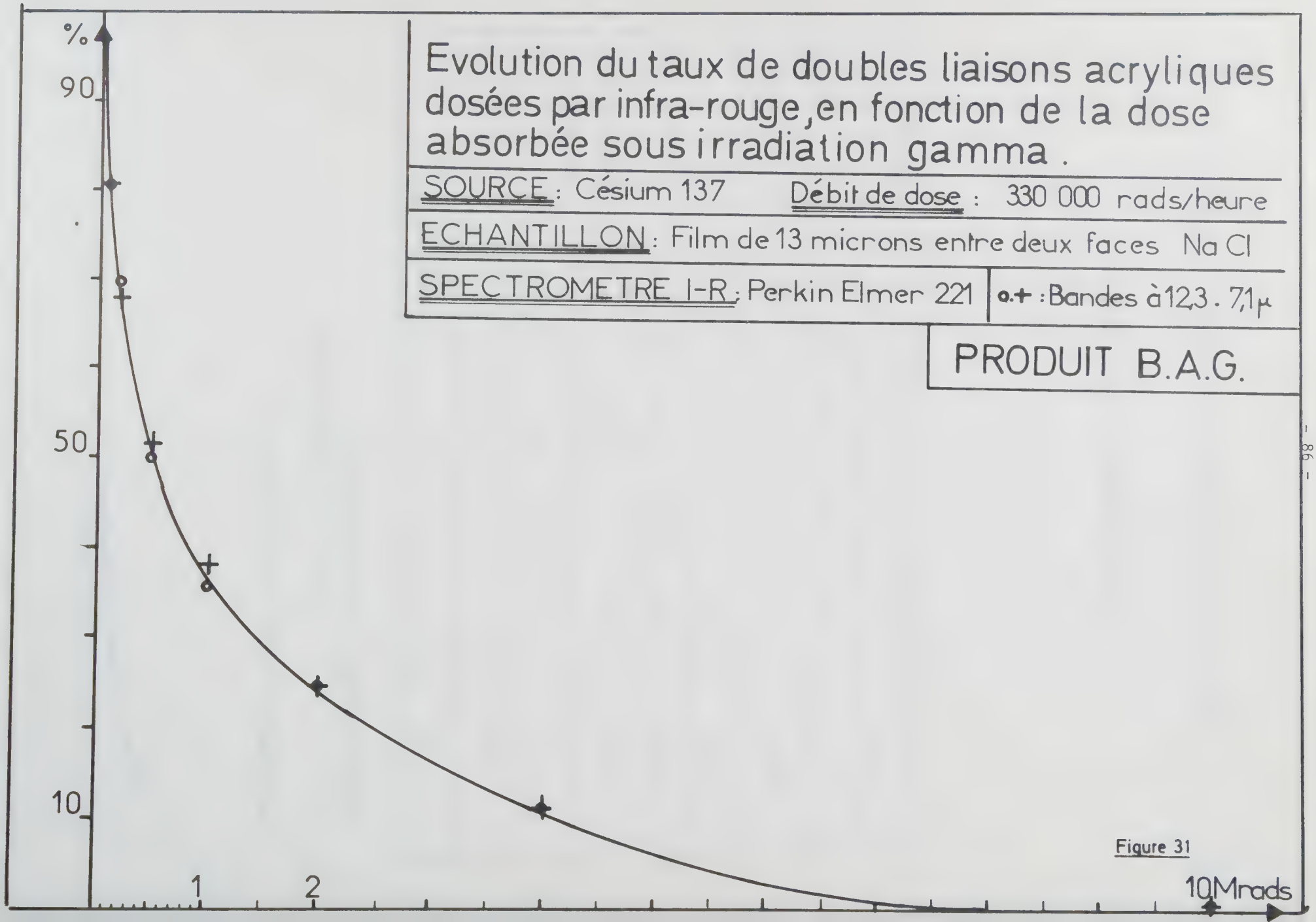
EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

EPON 871 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,059	100 %	0,07	100 %	0,029	100 %
100 000	0,025	42 %	0,03	43 %	0,014	48 %
200 000	0,017	29 %	0,018	26 %	BANDE TROP PEU INTENSE	
500 000	0,009	15 %	0,01	14 %		
$1 . 10^6$	0,002	3 %	0,002	3 %		
$2 . 10^6$	0	0 %	0	0 %		
$4 . 10^6$	0	0 %	0	0 %		
$10 . 10^6$	0	0 %	0	0 %		

Mode d'irradiation : Source de Césium 137
Débit de dose 330.000 rads/heure

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 — Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

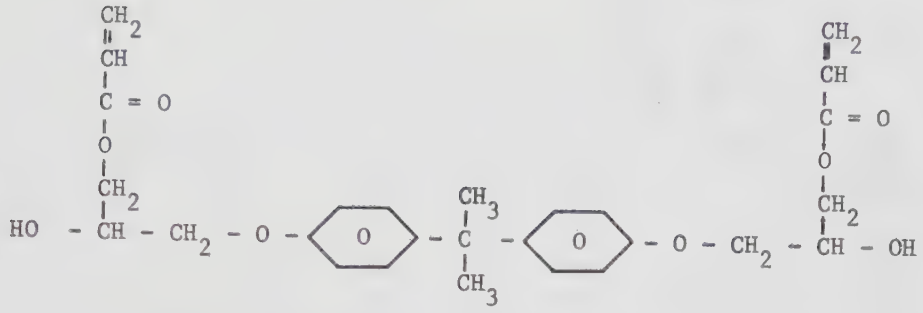
SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 — o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

PRODUIT B.A.G.

Figure 31

EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

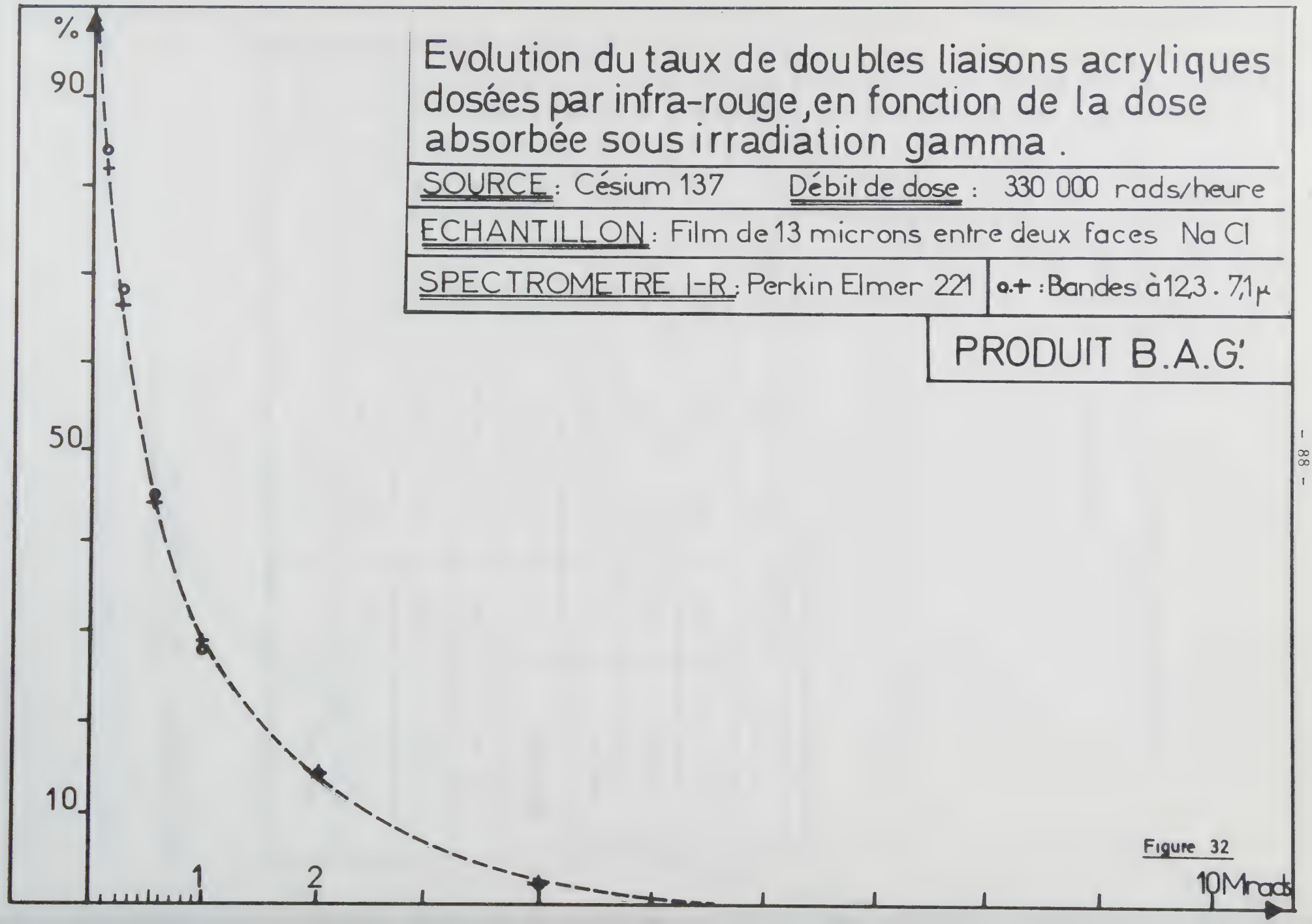
PRODUIT B.A.G.



Dose d'irradiation en rands	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,217	100 %	0,365	100 %	0,120	100 %
100 000	0,175	80,6 %	0,295	80,8 %	0,10	83,3 %
200 000	0,146	67,6 %	0,255	69,8 %	0,081	67,9 %
500 000	0,111	51,4 %	0,181	49,7 %	0,064	53,7 %
$. 10^6$	0,082	37,9 %	0,129	35,5 %	0,041	34 %
$2 . 10^6$	0,053	24,3 %	0,088	24,2 %	0,026	21 %
$4 . 10^6$	0,023	10,8 %	0,041	11,8 %	0,013	11 %
$10 . 10^6$	0	0	0	0	0	0

Mode d'irradiation : Source au Césium 137
Débit de dose 330 000 rads/heure.

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma .

SOURCE : Césium 137 Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

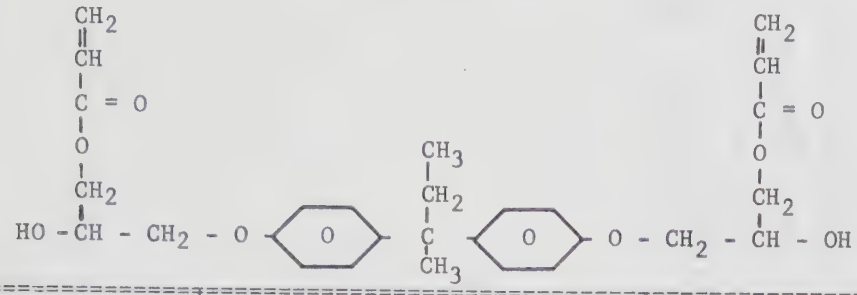
SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 | o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

PRODUIT B.A.G.

Figure 32

EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

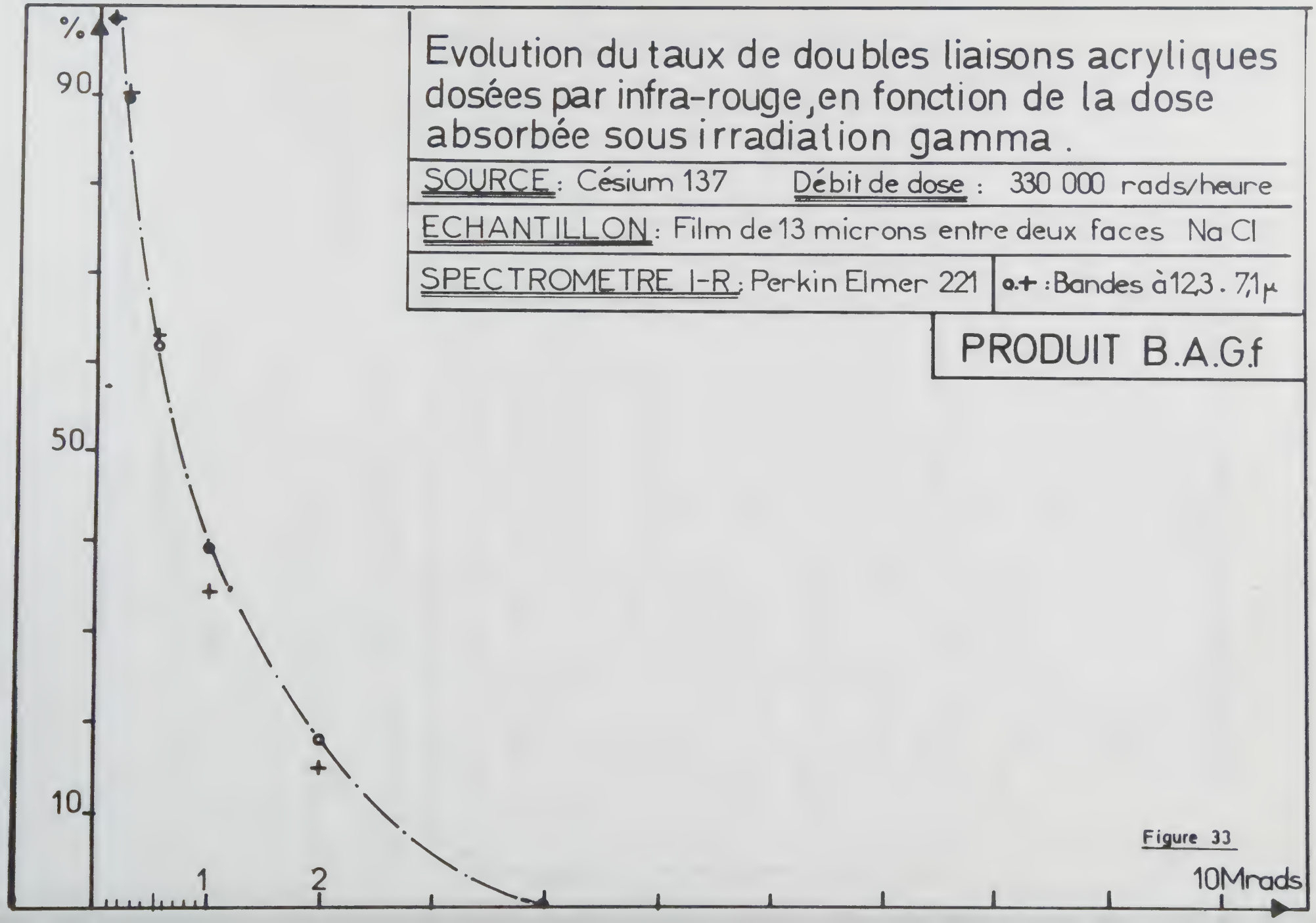
PRODUIT B.A.G'



Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 μ		Absorption à 7,10 μ		Absorption à 6,12 μ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,137	100%	0,28	100%	0,095	100%
100 000	0,112	82%	0,235	84%	0,080	84%
200 000	0,090	66%	0,19	68%	0,065	68%
500 000	0,060	44%	0,125	45%	0,035	37%
$1 . 10^6$	0,040	29%	0,079	28%	0,020	21%
$2 . 10^6$	0,020	14,5%	0,041	14,6%	0,012	12%
$4 . 10^6$	0,005	3%	0,01	3%	0,002	2%
$10 . 10^6$	0		0	0	0	0

Mode d'irradiation : Source au Césium 137
Débit de dose 330 000 rads/heure

Echantillon : Film 13 μ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 — Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

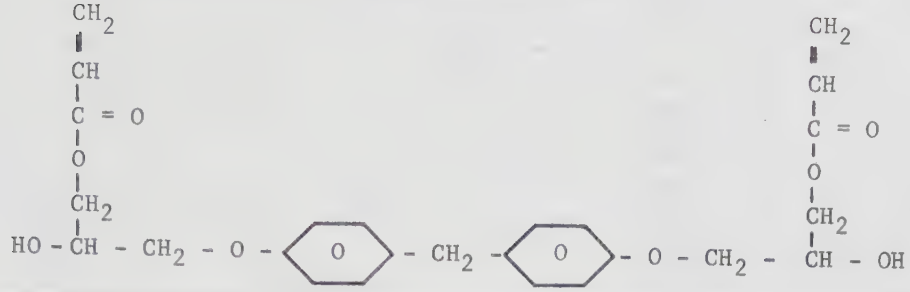
SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 — o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

PRODUIT B.A.G.f

Figure 33

EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION

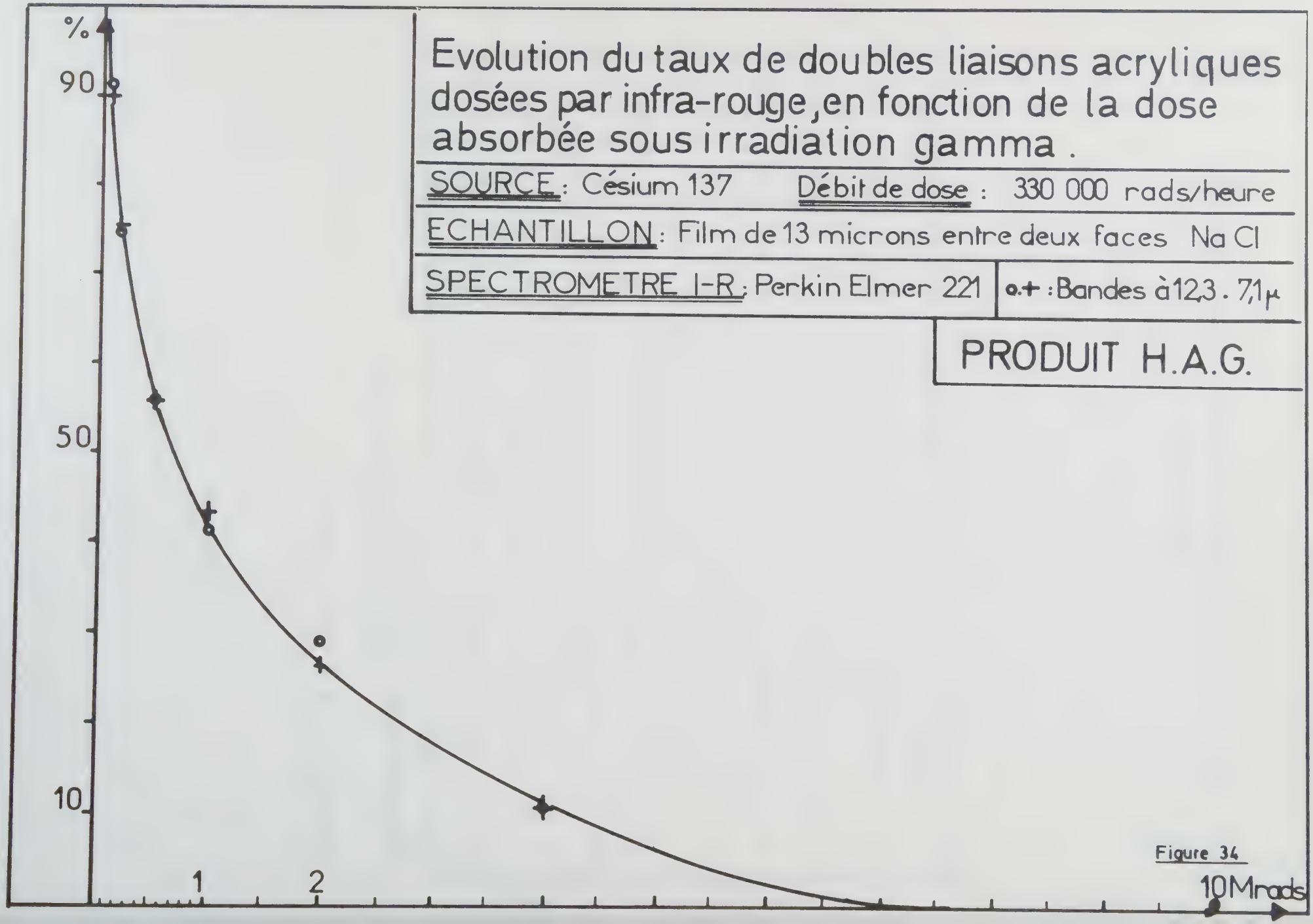
PRODUIT B.A.G F



Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 µ		Absorption à 7,10 µ		Absorption à 6,12 µ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,167	100%	0,30	100%	0,11	100%
100 000	0,165	98%	0,295	98%	0,11	100%
200 000	0,150	89%	0,27	90%	0,1	91%
500 000	0,105	62%	0,19	63%	0,075	68%
$1 . 10^6$	0,065	39%	0,10	33%	0,04	36%
$2 . 10^6$	0,03	18,0%	0,045	15%	0,015	13,6%
$4 . 10^6$	0	0%	0	0%	0	0%
$10 . 10^6$	0	0%	0	0%	0	0%

Mode d'irradiation : Source au Césium 137
Débit de dose 330 000 rads/heure

Echantillon : Film 13 µ entre 2 faces Na Cl



Evolution du taux de doubles liaisons acryliques dosées par infra-rouge, en fonction de la dose absorbée sous irradiation gamma.

SOURCE : Césium 137 — Débit de dose : 330 000 rads/heure

ECHANTILLON : Film de 13 microns entre deux faces Na Cl

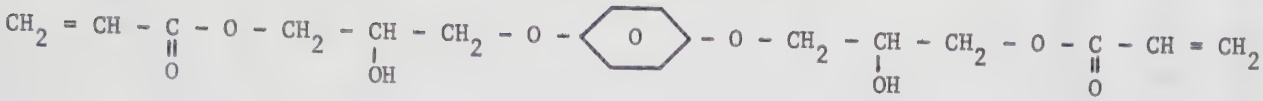
SPECTROMETRE I-R : Perkin Elmer 221 — o.+ : Bandes à 12,3 . 7,1 μ

PRODUIT H.A.G.

Figure 34

EVOLUTION DU TAUX DE DOUBLES LIAISONS ACRYLIQUES SOUS IRRADIATION γ

PRODUIT H.A.G.



Dose d'irradiation en rads	Absorption à 12,35 μ		Absorption à 7,10 μ		Absorption à 6,12 μ	
	D	D/D_o	D	D/D_o	D	D/D_o
0	0,161	100 %	0,230	100 %	0,086	100 %
100 000	0,145	90,0 %	0,210	91,3 %	0,0181	94,0 %
200 000	0,122	75,7 %	0,172	74,7 %	0,069	80,2 %
500 000	0,091	56,5 %	0,130	56,5 %	0,051	59,3 %
$. 10^6$	0,070	43,4 %	0,095	41,3 %	0,039	45,3 %
$2 . 10^6$	0,042	26,1 %	0,067	29,7 %	0,019	22,1 %
$4 . 10^6$	0,018	11,1 %	0,025	10,9 %	0,011	12,7 %
$10 . 10^6$	0	0 %	0	0 %	0	0 %

Mode d'irradiation : Source au Césium 137.
Débit de dose 330 000 rads/heure.

Echantillon : Film 13 μ entre 2 faces Na Cl

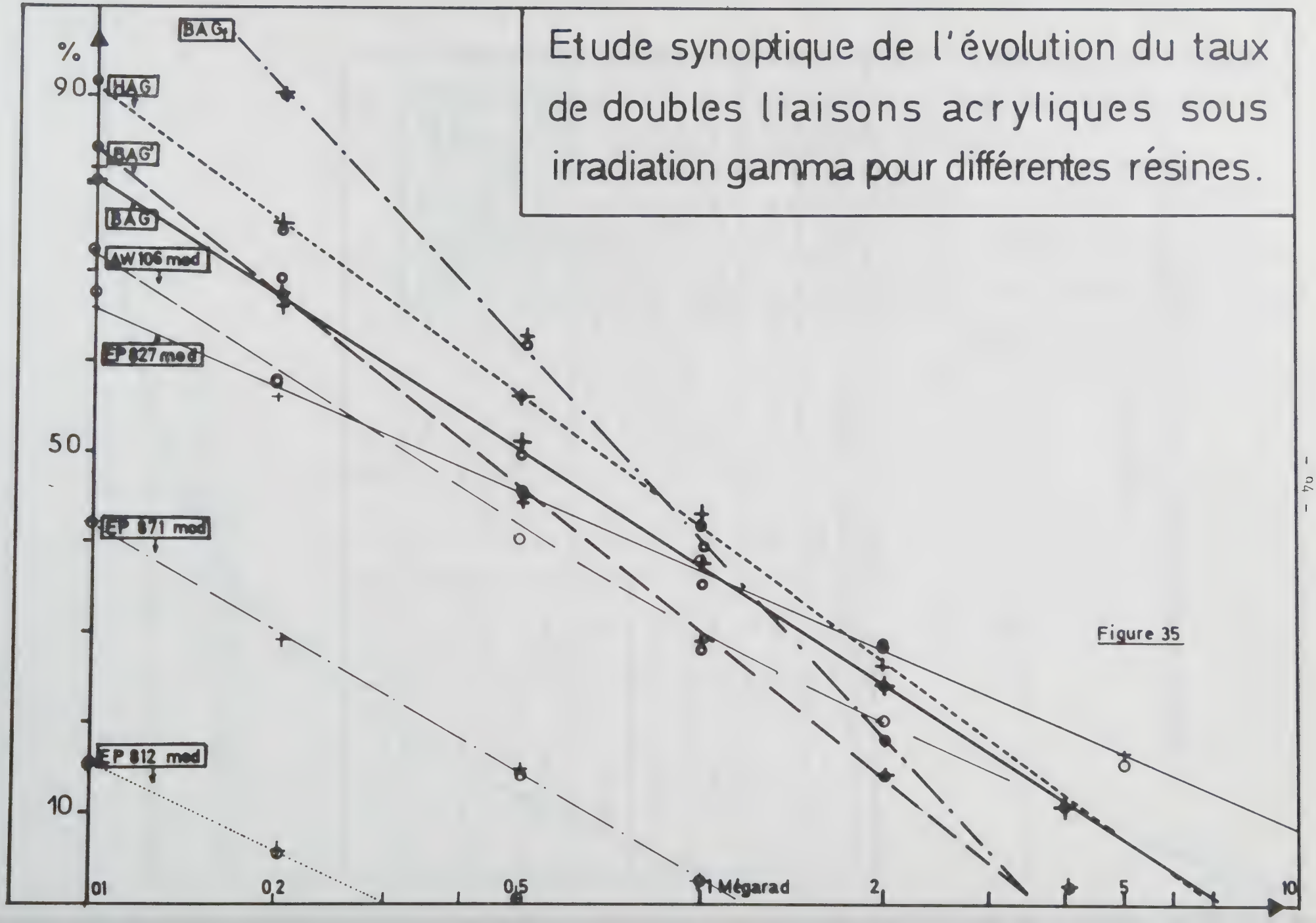

Etude synoptique de l'évolution du taux de doubles liaisons acryliques sous irradiation gamma pour différentes résines.
%
90
50
10
BAG₁
HAG
BAG'
BAG
AW 106 mod
EP 827 mod
EP 871 mod
EP 812 mod
01
0,2
0,5
1 Mégarad
2
5
10

Figure 35

2) - Etude synoptique des différentes courbes

- Mise en évidence d'une loi logarithmique

L'observation des huit courbes ainsi tracées a laissé envisager une évolution du taux de doubles liaisons proportionnelle au logarithme de la dose D.

Le tracé de ces courbes (figure 35) s'est révélé très sensiblement linéaire exception faite pour l'ARALDITE AW 106 modifiée chez laquelle on note une légère dérive vers les hautes doses.

Il semblerait donc que l'on puisse écrire $\tau = 1 - k \text{ Log } \frac{D}{D_o}$, D_o représentant la dose d'inhibition et τ le taux de liaisons acryliques $\frac{C}{C_o}$. Ceci revient à dire que $dC = - k \frac{dD}{D}$.

Le terme en $\frac{1}{D}$, surprenant à première vue, pourrait représenter l'augmentation de viscosité du milieu due à l'irradiation. Nous n'avons pu pousser au-delà notre interprétation théorique.

Il nous a semblé également remarquer que les résines présentaient une pente d'autant plus prononcée que leur temps d'inhibition était plus important. Le lissage de ces courbes a été alors entrepris.

- Lissage des courbes ; détermination des coefficients

A l'aide de l'ordinateur de bureau HEWLET PACKARD utilisant un programme approprié les coefficients des différentes courbes ont pu être déterminés :

	k	D_o
EPON 812 mod.	0,106	20 rads
EPON 827 mod.	0,124	6000 rads
EPON 871 mod.	0,167	3000 rads
ARALD. 106 mod.	0,179	18800 rads
B.A.G.	0,189	36500 rads
H.A.G.	0,200	38000 rads
B.A.G.'	0,227	44200 rads
$B.A.G._F$	0,276	112000 rads

Le diagramme de corrélation donnant D_o en fonction de k semble bien montrer que D_o soit une fonction croissante de k (figure 36).

.../...

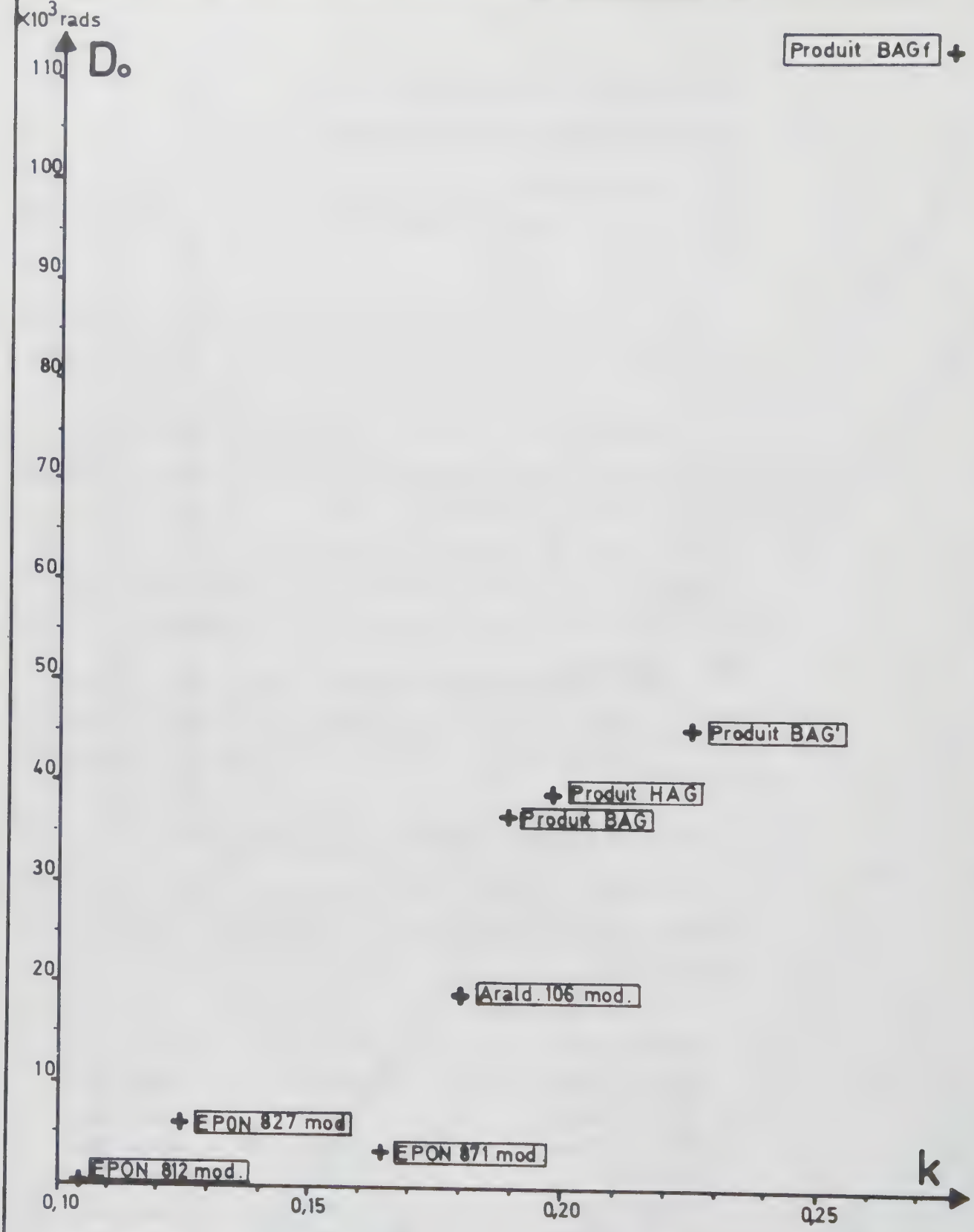


Diagramme de corrélation entre D_o et k

Figure 36

III - CARACTERISATION DE LA RETICULATION - MESURE DU TAUX D'INSOLUBLE

- Principe

On se propose de chercher, en fonction de la dose d'irradiation, la proportion de polymère rendu insoluble en raison de sa réticulation

- Conditions d'irradiation

La résine est primitivement irradiée à sa plus faible dose sous forme de film sur mercure avec courant d'azote dans les conditions précédentes. Le film est ensuite découpé en une série d'échantillons qui sont irradiés à des doses croissantes.

- Mode d'extraction

L'extraction de la partie soluble se fait à l'aide d'un SOXHLET.

La résine est placée dans une cartouche de cellulose. On pèse la quantité avant extraction m_o puis celle m restant après extraction à l'acétone (48 heures) et séchage.

Les courbes sont ensuite tracées et comparées aux taux de conversion des liaisons acryliques.

- Résultats

La comparaison de ces courbes montre qu'il n'y a pas de relation simple entre le taux d'insoluble et le taux de conversion des doubles liaisons.

On peut en effet, faire les remarques suivantes :

- ces résines sont surabondantes en doubles liaisons ; en effet, on peut envisager de former une macromolécule infinie en n'utilisant que la moitié des doubles liaisons.

.../...

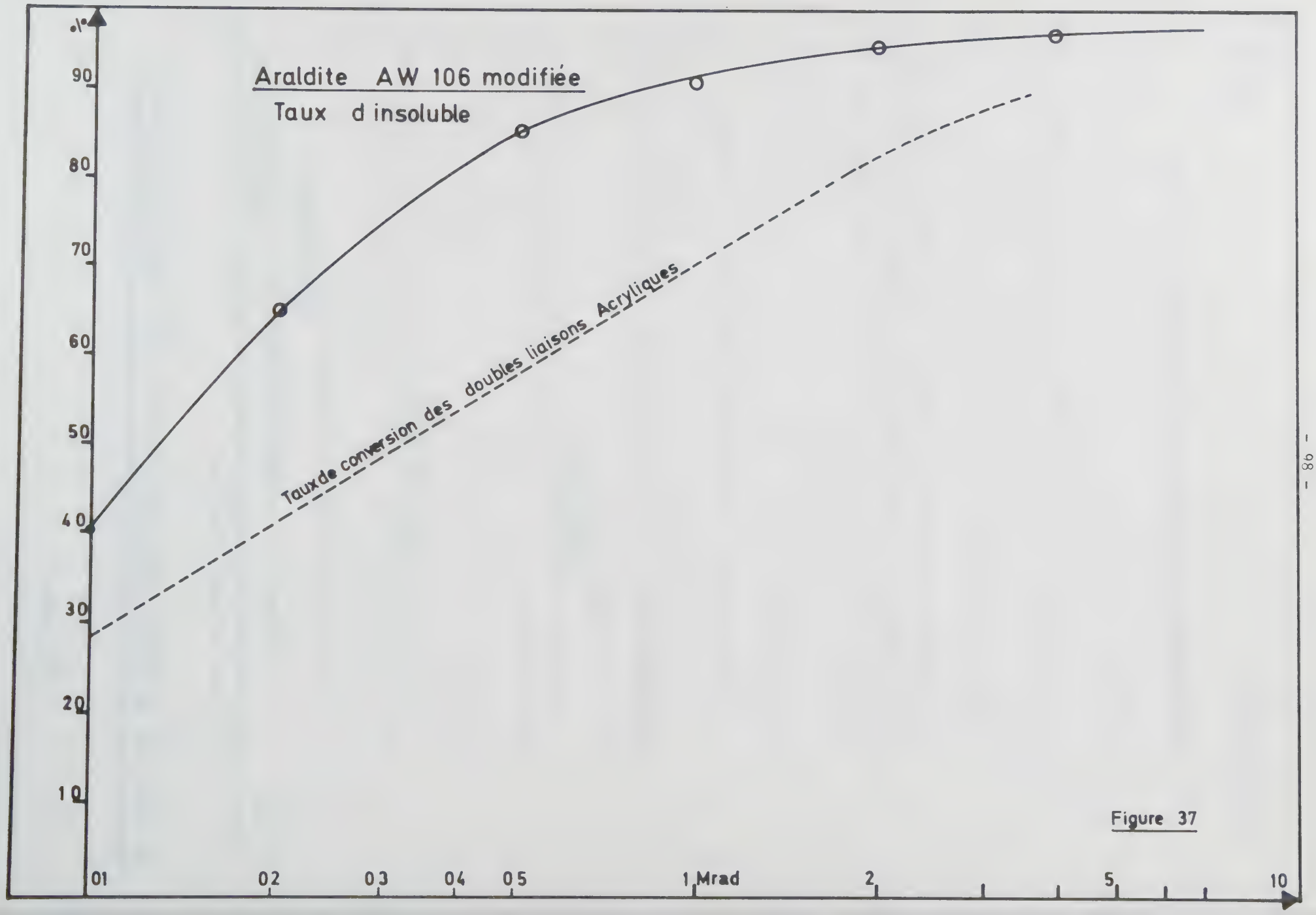

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Araldite AW 106 modifiée
Taux d insoluble
Taux de conversion des doubles liaisons Acryliques
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 37

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION

DE LA DOSE D'IRRADIATION

ARALDITE A.W. 106 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	8 Mrads	10 Mrads
Poids avant extraction	1,4094 g	1,7128 g	1,5310 g	1,6380 g	1,4007 g	1,5546 g	1,6400 g	1,4946 g
Poids après extraction	0,5550 g	1,1453 g	1,3306 g	1,5290g	1,3344 g	1,5130 g	1,5920 g	1,4640 g
$\tau = \frac{P_1}{P_o}$	39,37 %	66,86 %	86,91 %	93,34 %	95,26 %	97,32 %	97,07 %	97,95 %
τ moyen	39 %	67 %	87 %	93 %	95 %	97 %	97 %	98 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

Source : Césium 137

Débit de dose : 330.000 rads/h

Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

Appareillage : SOXHLET

Solvant : Acétone

Durée : 48 heures

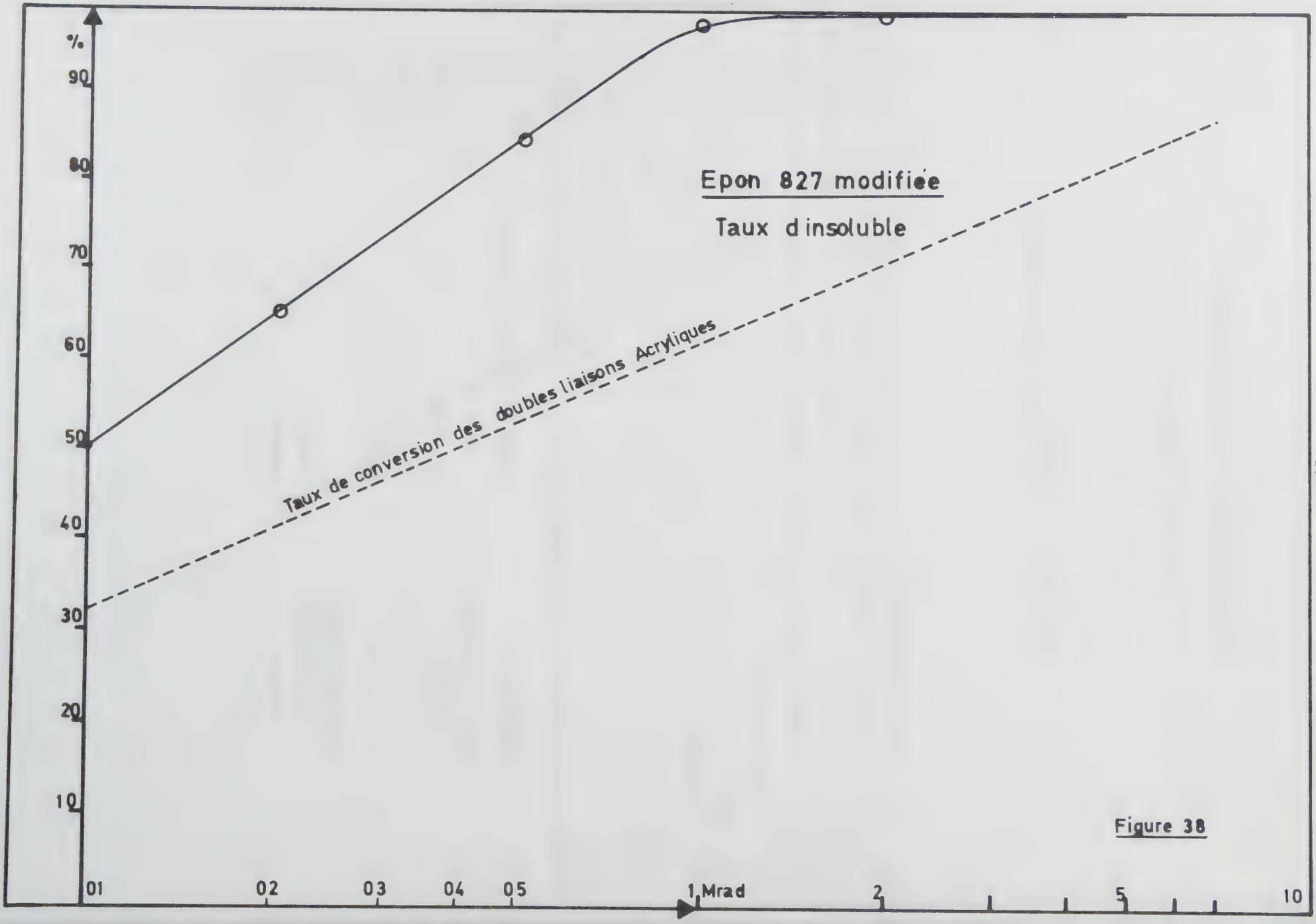

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Epon 827 modifiée
Taux d insoluble
Taux de conversion des doubles liaisons Acryliques
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 38

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION DE LA DOSE D'IRRADIATION

EPON 827 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	8 Mrads	10 Mrads
Poids avant extraction	1,0236 g	1,2520 g	1,1964 g	1,2389 g	1,3707 g	1,1238 g	1,2602 g	1,4959 g
Poids après extraction	0,585 g	0,8616 g	1,0417 g	0,1249 g	0,1426 g	1,1187 g	1,4460 g	1,5916 g
$\tau = \frac{P_1}{P_o}$	49,67 %	68,81 %	87,06 %	100,8 %	104,0 %	105 %	114,74 %	106,39 %
τ moyen	50 %	69 %	87 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

- Source : Césium 137
- Débit de dose : 330.000 rads/h
- Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

- Appareillage : SOXHLET
- Solvant : Acétone
- Durée : 48 heures.

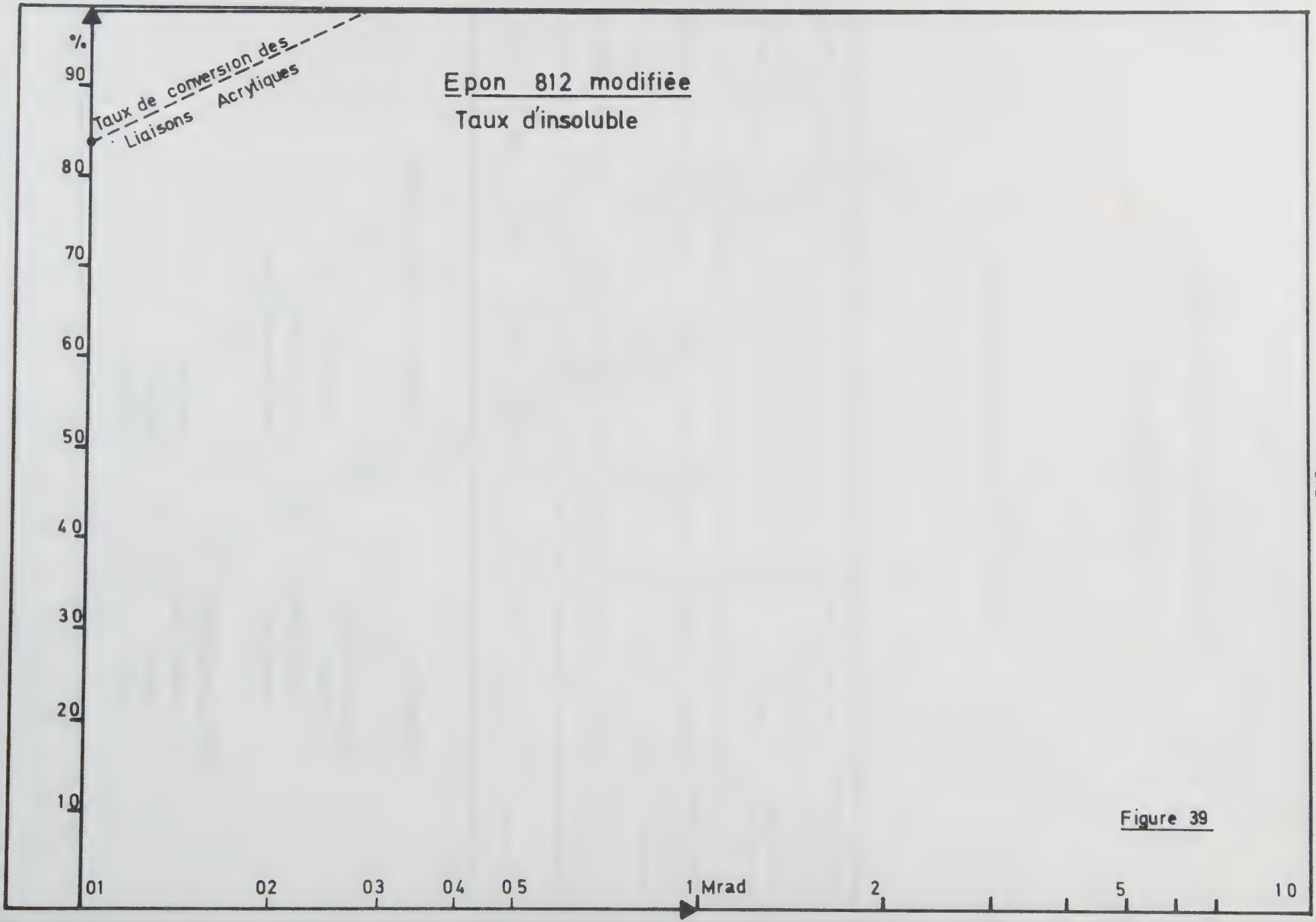

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Taux de conversion des Liaisons Acrylïques
Epon 812 modifiée
Taux d'insoluble
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 39

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION

DE LA DOSE D'IRRADIATION

EPON 812 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation	16 Krads	33 Krads	66 Krads	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads
$P_{1,0}$ avant extraction	1,1004 g	1,1150 g	1,3250 g	0,9980 g	1,3245 g	0,9618 g	1,2400 g	1,1307 g
$P_{1,1}$ après extraction	1,0719 g	1,1272 g	1,3653 g	1,0195 g	1,3624 g	0,9910 g	1,2780 g	1,1790 g
$\tau_1 = \frac{P_{1,1}}{P_{1,0}}$	97,41 %	101 %	103 %	102 %	102,86 %	103 %	103,06 %	104 %
$P_{2,0}$ avant extraction	1,1628 g	0,6627 g	0,6856 g	1,4390 g	0,9935 g	0,9695 g	0,7806 g	0,7976 g
$P_{2,1}$ après extraction	1,1242 g	0,6596 g	0,6907 g	1,4863 g	1,0103 g	0,9856 g	0,8395 g	0,8099 g
$\tau_2 = \frac{P_{2,1}}{P_{2,0}}$	96,68 %	99,53 %	100,74 %	103 %	101,69 %	101,66 %	107 %	101 %
τ moyen	97 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

Source : Césium 137

Débit de dose : 330.000 rads/h

Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

Appareillage : SOXHLET

Solvant : Acétone

Durée : 48 heures

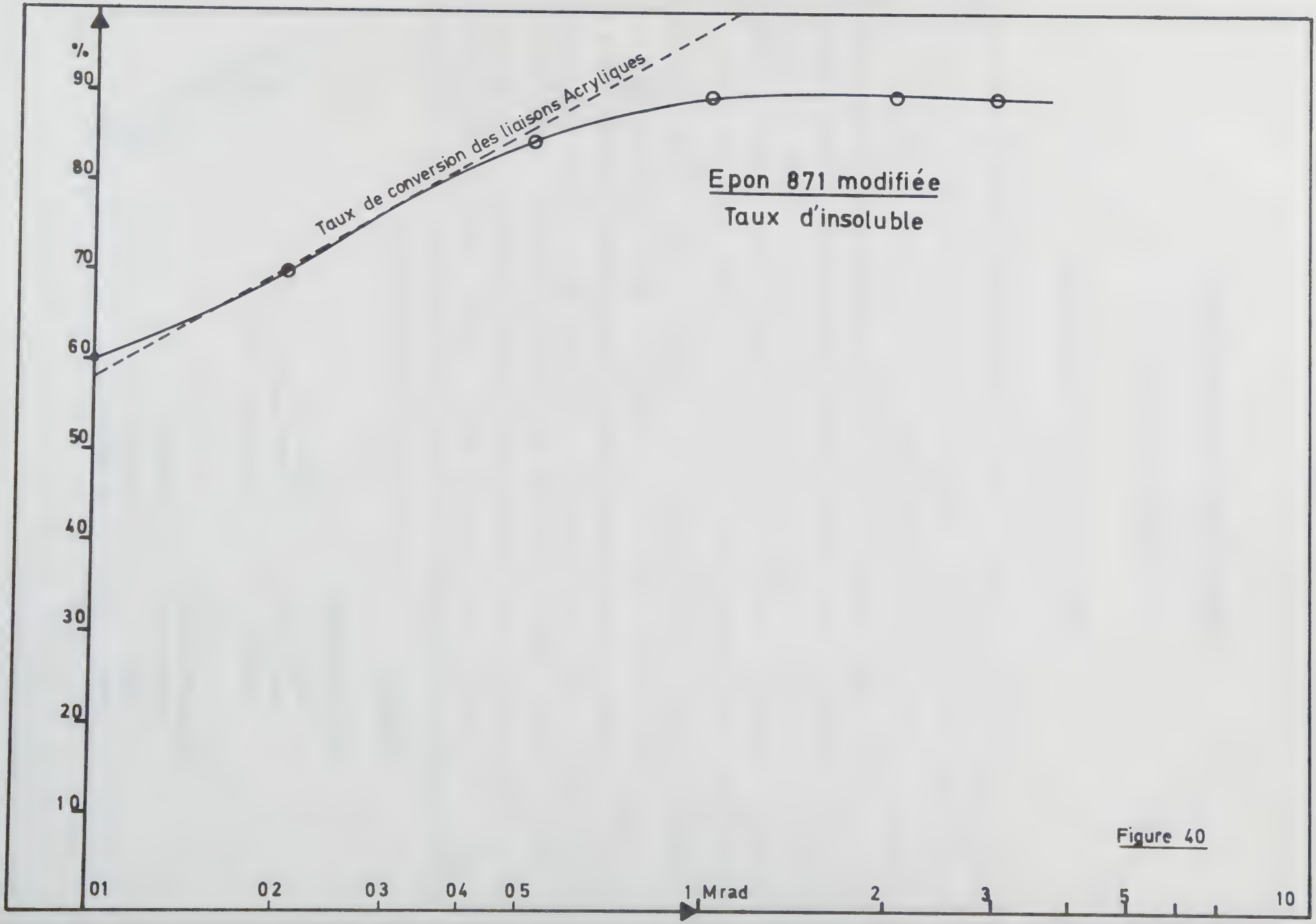

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Taux de conversion des liaisons Acryliques
Epon 871 modifiée
Taux d'insoluble
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
3
5
10

Figure 40

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION

DE LA DOSE D'IRRADIATION

EPON 871 MODIFIEE PAR L'ACIDE ACRYLIQUE

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	8 Mrads	10 Mrads
Poids avant extraction	0,7887 g	0,7996 g	0,7006 g	0,7345 g	0,6987 g	0,7549 g	0,6512 g	0,6691 g
Poids après extraction	0,4655 g	0,5740 g	0,5913 g	0,6613 g	0,6337 g	0,6802	0,5550 g	0,6016 g
$\tau = \frac{P_1}{P_o}$	59,02 %	71,78 %	84,39 %	90 %	90,69 %	90,10 %	85,22 %	89,91 %
τ moyen	59 %	72 %	84 %	90 %	91 %	90 %	85 %	90 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

Source : Césium 137

Débit de dose : 330.000 rad/h

Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

Appareillage : SOXHLET

Solvant : Acétone

Durée : 48 heures.

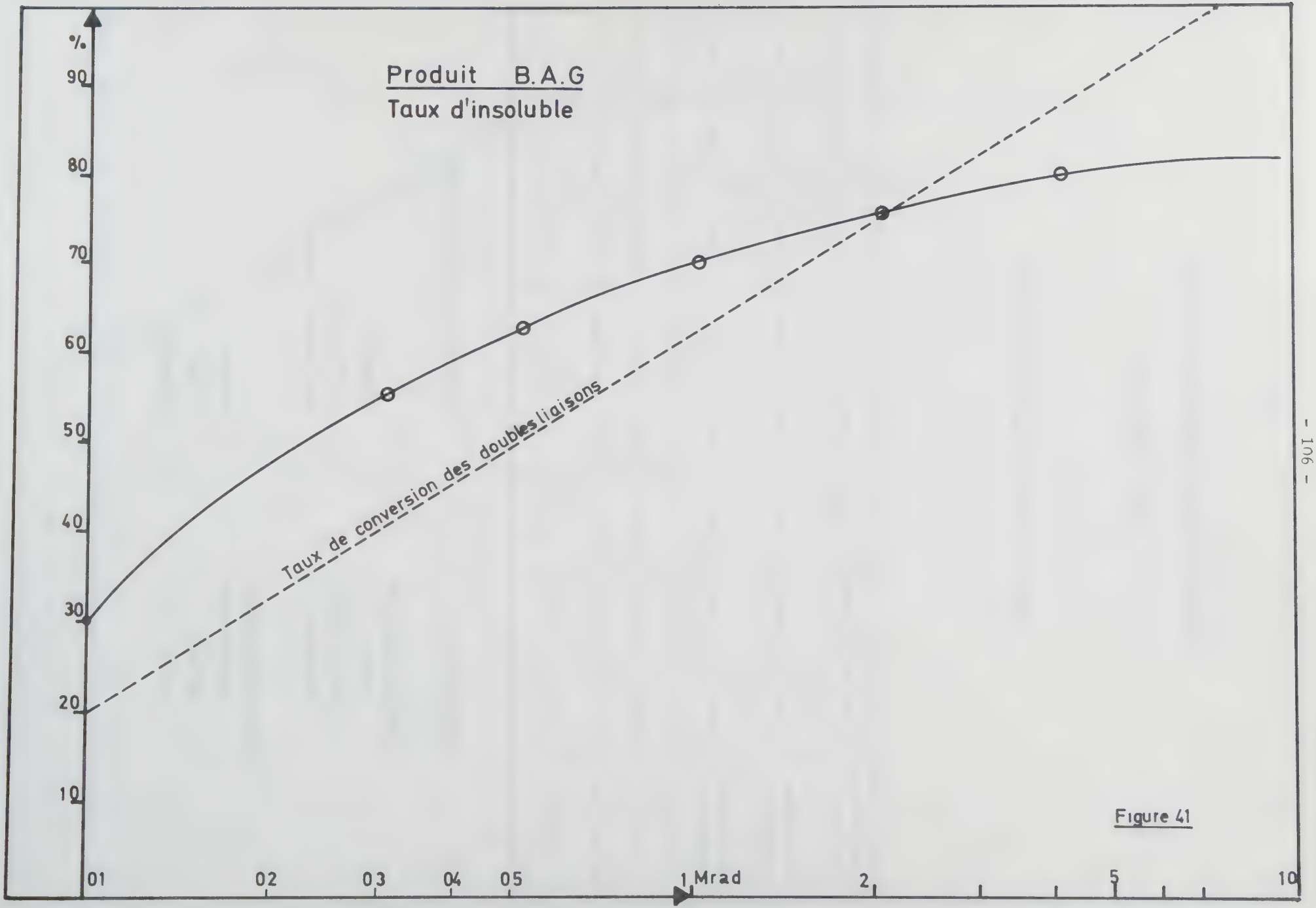

Produit B.A.G
Taux d'insoluble
%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Taux de conversion des doubles liaisons
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 41

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION DE LA DOSE D'IRRADIATION

PRODUIT B.A.G.

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,3 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	10 Mrads
$P_{1,0}$ avant extraction	1,1845 g	1,0547 g	1,1975 g	1,3172 g	0,9617 g	0,6803 g	0,9260 g	1,0733 g
$P_{1,1}$ après extraction	0,3549 g	0,5380 g	0,6622 g	0,8197 g	0,6735 g	0,5197 g	0,7411 g	0,8926 g
$\tau_1 = \frac{P_{1,1}}{P_{1,0}}$	29,96 %	51,00 %	55,29 %	62,23 %	70,03 %	76,39 %	80,03 %	83,16 %
$P_{2,0}$ avant extraction	1,1340 g	0,6580 g	0,7407 g	0,5493 g	0,8354 g	0,6090 g	0,9139 g	0,8582 g
$P_{2,1}$ après extraction	0,3376 g	0,3396 g	0,4110 g	0,3462 g	0,5866 g	0,4644 g	0,7245 g	0,7144 g
$\tau_2 = \frac{P_{2,1}}{P_{2,0}}$	29,77 %	51,61 %	55,48 %	63,02 %	70,21 %	76,25 %	79,27 %	83,24 %
τ moyen	30 %	51 %	55 %	63 %	70 %	76 %	80 %	83 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

- Source : Césium 137
- Débit de dose : 330.000 rads/h
- Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

- Appareillage : SOXHLET
- Solvant : Acétone
- Durée : 48 heures

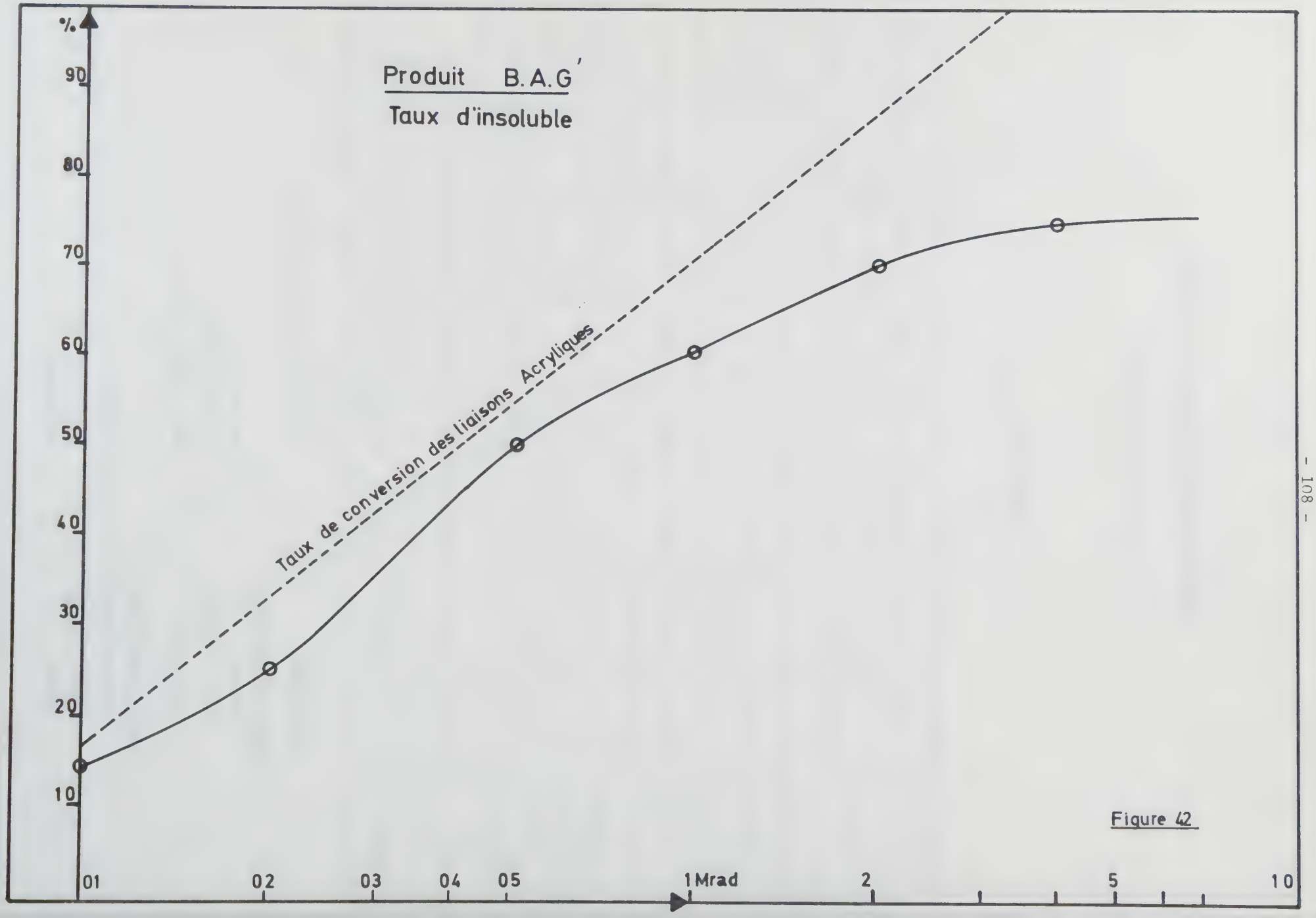

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Produit B.A.G'
Taux d'insoluble
Taux de conversion des liaisons Acryliques
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 42

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION DE LA DOSE D'IRRADIATION

PRODUIT B.A.G.'

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	8 Mrads	10 Mrads
Poids avant extraction	1,2414 g	0,9332 g	1,3891 g	0,7925 g	0,6990 g	0,8765 g	0,5435 g	0,7179 g
Poids après extraction	0,1591 g	0,2526 g	0,6913 g	0,4813 g	0,4854 g	0,6503 g	0,3900 g	0,5451 g
$\tau = \frac{P_1}{P_o}$	12,81 %	27,06 %	49,76 %	60,73 %	69,44 %	74,19 %	71,75 %	75,92 %
τ moyen	13 %	27 %	50 %	61 %	69 %	74 %	72 %	76 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

- Source : Césium 137
- Débit de dose : 330.000 rad/h
- Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction

- Appareillage : SOXHLET
- Solvant : Acétone
- Durée : 48 heures

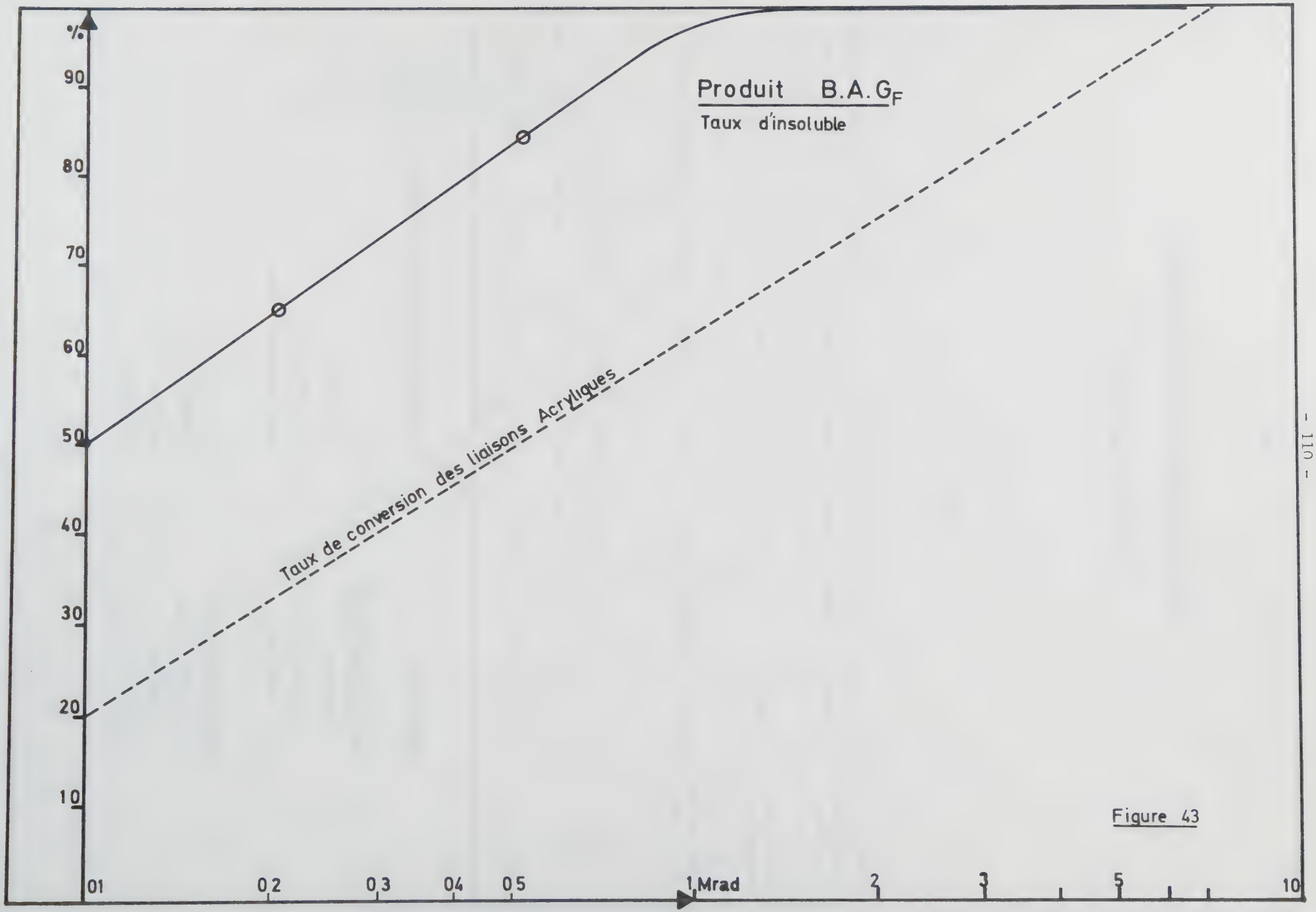

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Produit B.A.G$_F$
Taux d'insoluble
Taux de conversion des liaisons Acryliques
01
0.2
0.3
0.4
0.5
1 Mrad
2
3
5
10

Figure 43

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION DE LA DOSE D'IRRADIATION

PRODUIT B.A.G.$_F$

Dose d'irradiation	0,4 Mrads	0,5 Mrads	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	10 Mrads
$P_{1,0}$ avant extraction	0,9319 g	0,9140 g	0,9838 g	1,1192 g	1,1036 g	1,0230 g
$P_{1,1}$ après extraction	0,1470 g	0,2270 g	0,4716 g	0,8059 g	0,8914 g	0,8774 g
$\tau_1 = \frac{P_{1,1}}{P_{1,0}}$	15,77 %	24,83 %	47,93 %	72 %	80,77 %	85,76 %
$P_{2,0}$ avant extraction	1,0516 g	0,9578 g	1,1942 g	0,9652 g	0,9704 g	1,0820 g
$P_{2,1}$ après extraction	0,1427 g	0,2363 g	0,5923 g	0,6908 g	0,7888 g	0,9305 g
$\tau_2 = \frac{P_{2,1}}{P_{2,0}}$	13,56 %	27,80 %	49,59 %	71,57 %	81,28 %	85,99 %
τ moyen	14 %	26 %	49 %	72 %	81 %	86 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation :

- Source : Césium 137
- Débit de dose : 330.000 rads/h
- Condition : Sous courant d'azote

Mode d'extraction :

- Appareillage : SOXHLET
- Solvant : Acétone
- Durée : 48 heures

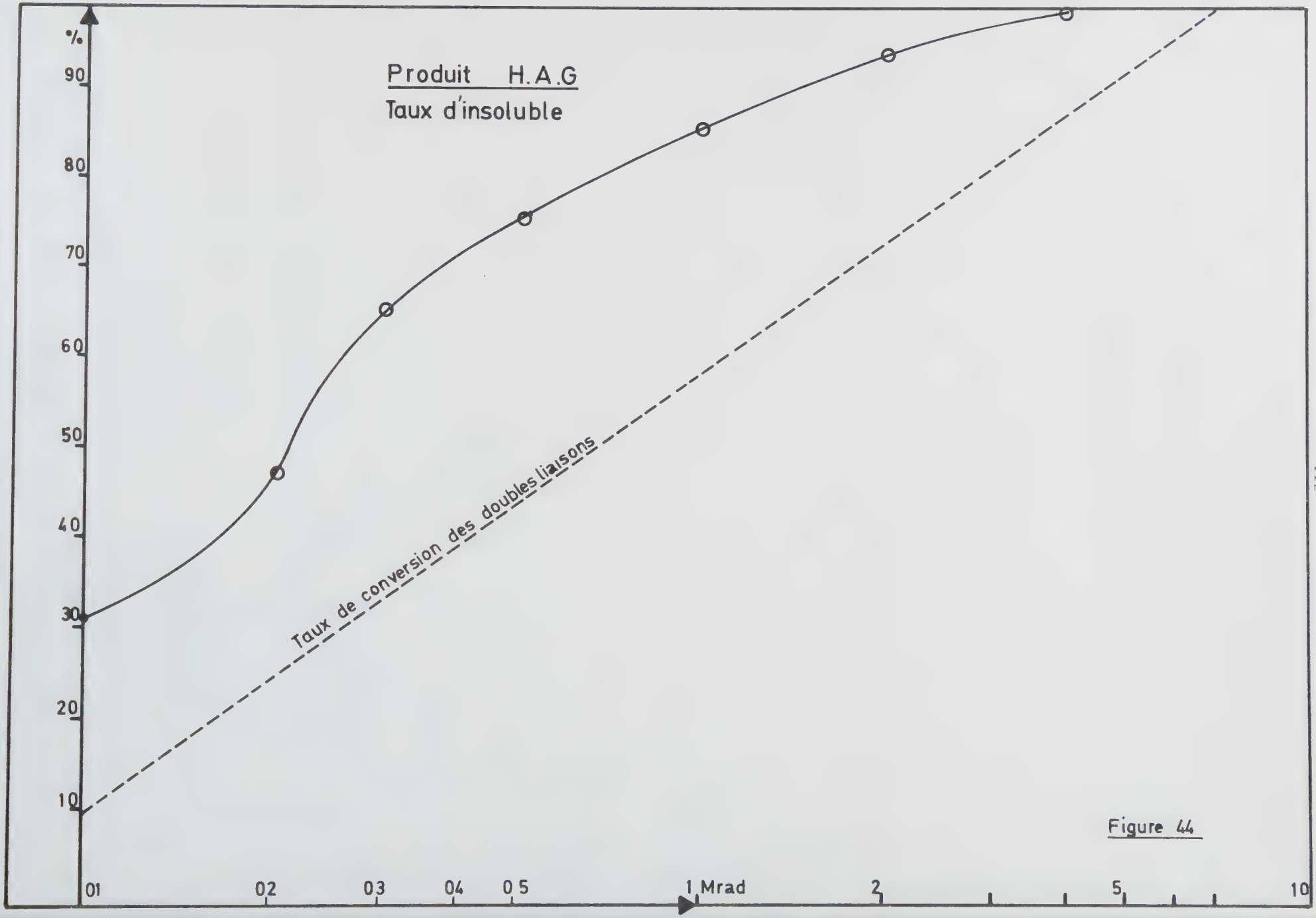

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Produit H.A.G
Taux d'insoluble
Taux de conversion des doubles liaisons
01
02
03
04
05
1 Mrad
2
5
10

Figure 44

VARIATION DU TAUX D'INSOLUBLE EN FONCTION DE LA DOSE D'IRRADIATION

PRODUIT H.A.G.

Dose d'irradiation	0,1 Mrad	0,2 Mrad	0,3 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrads	4 Mrads	8 Mrads
$P_{1,0}$ avant extraction	1,5015 g	1,7992 g	1,0793 g	1,5124 g	1,9832 g	1,9372 g	1,2548 g	1,7283 g
$P_{1,1}$ après extraction	0,4707 g	0,8437 g	0,7095 g	1,1244 g	1,6791 g	1,7778 g	1,2333 g	1,7519 g
$\tau_1 = \frac{P_{1,1}}{P_{1,0}}$	31,24 %	46,89 %	65,73 %	74,34 %	84,66 %	91,76 %	98,26 %	101,36 %
$P_{2,0}$ avant extraction	1,5162 g	1,7704 g	0,9802 g	1,0826 g	1,3207 g	1,2487 g	1,4166 g	1,1877 g
$P_{2,1}$ après extraction	0,4736 g	0,8371 g	0,6530 g	0,8134 g	1,1247 g	1,1523 g	1,3914 g	1,1913 g
$\tau_2 = \frac{P_{2,1}}{P_{2,0}}$	31,23 %	47,28 %	66,61 %	75,13 %	85,15 %	92,27 %	98,22 %	100,30 %
τ moyen	31 %	47 %	66 %	75 %	85 %	92 %	98 %	100 %

Echantillon : Fragments de film sur mercure

Mode d'irradiation

- Source : Césium 137
- Débit de dose : 330.000 rads/h
- Condition : S Sous courant d'azote

Mode d'extraction

- Appareillage : SOXHLET
- Solvant : Acétone
- Durée : 48 heures

Dispositif de maintien des collages

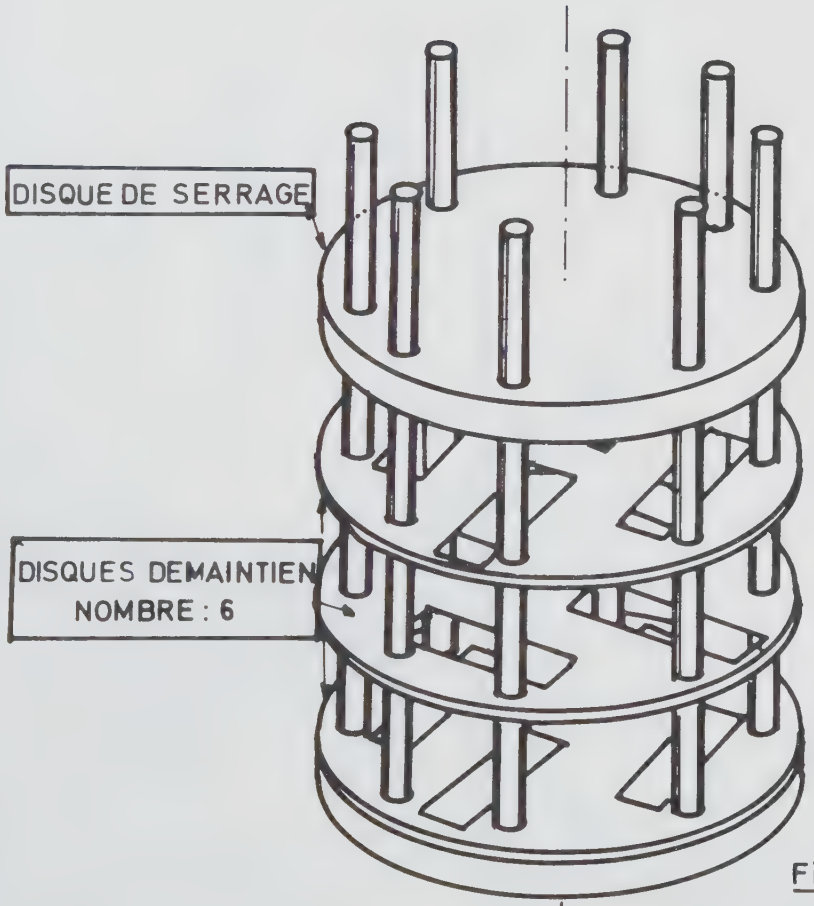


Figure45

Echelle 05

COLLAGE EN CROIX

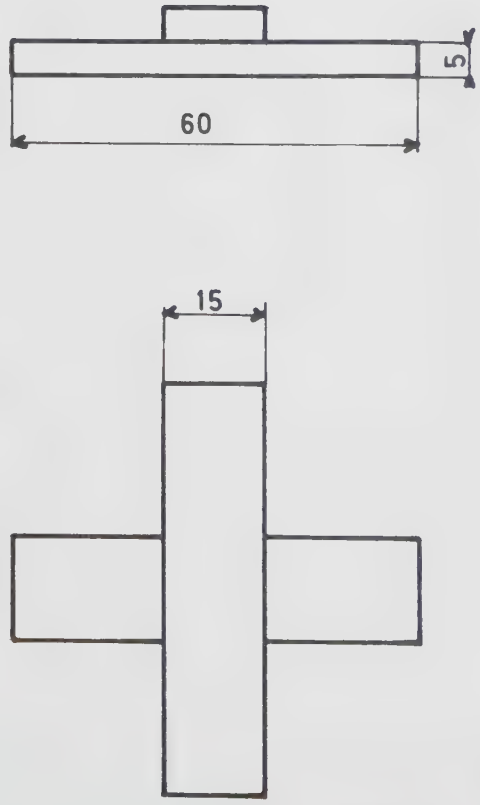


Figure 46

Echelle 1

- il est par contre envisageable de voir disparaître des doubles liaisons sans pour cela voir augmenter le taux d'insoluble. Il suffit pour cela que les polymères formés soient de faibles masses.

On notera cependant :

- la saturation du taux d'insoluble dès que toutes les liaisons acryliques ont disparu (voir l'EPON 871 mod. et les produits B.A.G.' et B.A.G.).

- la rapide réticulation de l'EPON 812 modifiée due vraisemblablement à la faible masse moléculaire de celle-ci.

IV - PROPRIETES ADHESIVES

A) - Technique opératoire

Ces propriétés ont été mises en évidence par la traction d'assemblages en croix.

Les éprouvettes sont constituées par des barreaux parallélépipédiques de cuivre sablés dégraissés aux dimensions 60 x 15 x 5 mm.

La résine est appliquée au milieu des barreaux qui sont assemblés en croix sous pression.

Les assemblages placés dans leur support, sont ensuite irradiés au moyen d'une GAMMACELL 220 - source de Cobalt 60 sous un débit de dose de 1,1 Mégarad/h (dosimétrie par pastille d'alumine thermoluminescente).

Les collages sont ensuite tirés perpendiculairement à la surface de collage (2,25 cm^2) à la vitesse de 0,1 mm/mn au moyen d'une machine LHOMARGY DY 08.

B) - Résultats

Les assemblages ont été irradiés jusqu'à 10 Mégarads et ont permis de tracer les courbes ci-jointes.

L'étude comparative des différents résultats ne nous a pas paru clairement illustrer les différentes théories de l'adhésion (Adhésion

.../...

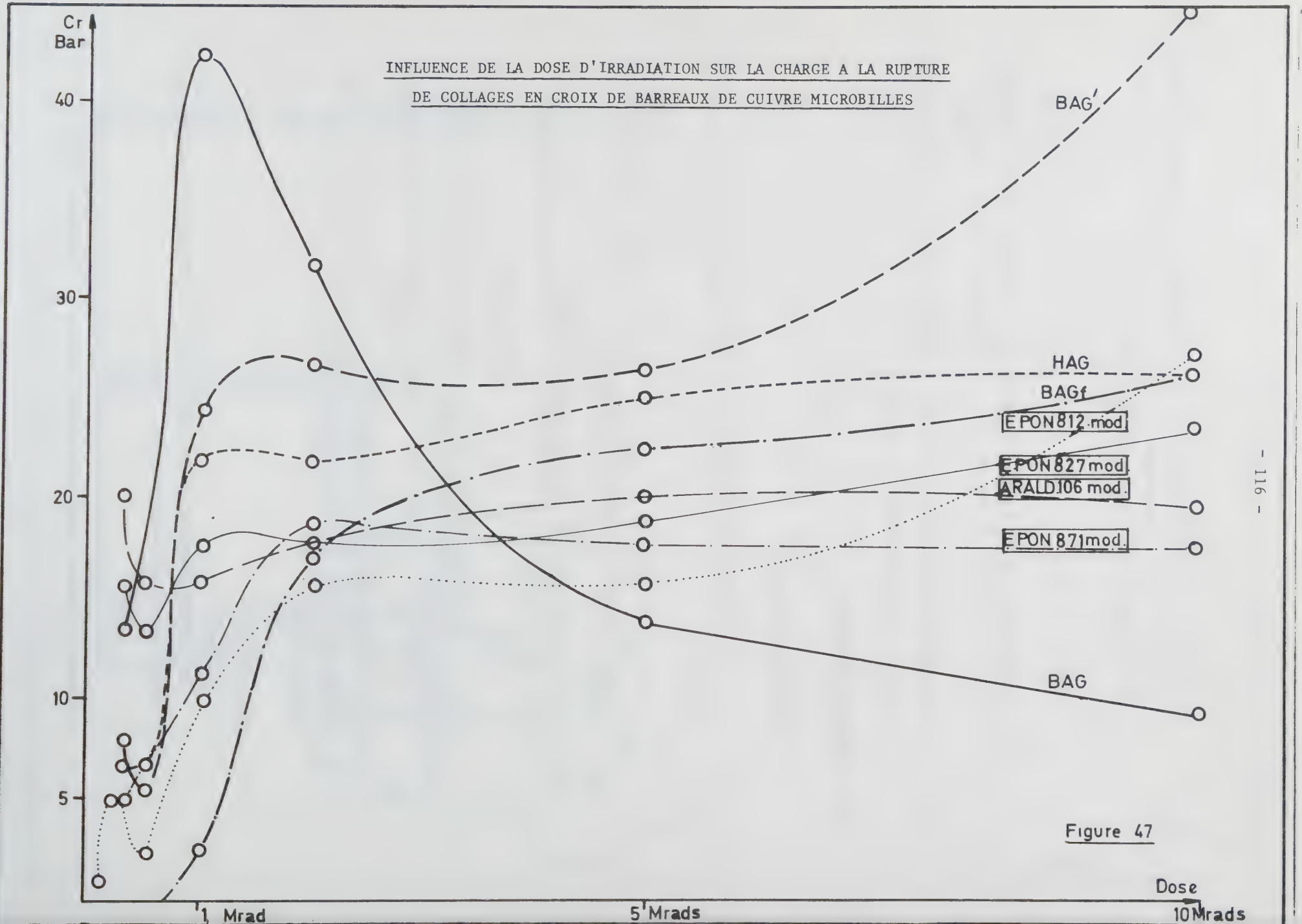

INFLUENCE DE LA DOSE D'IRRADIATION SUR LA CHARGE A LA RUPTURE
DE COLLAGES EN CROIX DE BARREAUX DE CUIVRE MICROBILLES
Cr
Bar
40
30
20
10
5
BAG'
HAG
BAG
EPON 812 mod.
EPON 827 mod.
ARALD 106 mod.
EPON 871 mod.
BAG
Dose
1 Mrad
5 Mrads
10 Mrads

Figure 47

mécanique (13), Théorie de la polarité de DE BRUYNE (14 et 15), Théorie de l'adsorption (16 et 17), Théorie électrique (18 à 22), Théorie de la diffusion (23 à 27).

Nous nous contenterons donc de donner les résultats obtenus et d'effectuer les commentaires suivants :

- lorsque la cohésion le permet, on note pour toutes les résines une brusque décroissance de la résistance à la rupture au voisinage de 0,5 Mégarad puis généralement un palier aux environs de 2 Mégarads suivi d'une lente croissance au delà,
- l'EPON 812 modifié en raison de sa rapide réticulation nous permet d'observer nettement ces étapes et notamment le maximum aux faibles doses,
- les synthèses originales présentent, en général, des propriétés adhésives supérieures aux résines modifiées. Les produits B.A.G. et B.A.G.' semblent donner des résultats intéressants (σ_r max. > 40 bars). Le produit B.A.G.' présente cependant le grave défaut de nécessiter de très hautes doses d'irradiation.

V - CONCLUSION

L'étude du comportement sous irradiation gamma nous a donc permis de caractériser l'ouverture des doubles liaisons acryliques ainsi que la réticulation des résines sous irradiation gamma. Par contre, il n'a pu être trouvé de relations simples entre les propriétés précédentes et les performances de collage de ces composés.

Nous avons donc dû nous contenter d'observer que le produit le plus intéressant est le composé B.A.G. utilisant pour sa synthèse le Bisphénol A constituant la matière première fondamentale de l'élaboration de la plupart des résines polyépoxydes.

CONCLUSION

Ces travaux ont donc permis la synthèse de huit résines adhésives radiodurcissables de type époxyde modifié. Quatre ont pu être obtenues à partir des résines commerciales : EPON 812, 827, 871 et ARALDITE 106.

La synthèse des quatre autres a nécessité la mise au point de techniques analytiques permettant la caractérisation préalable des réactifs puis l'identification des résines elles-mêmes.

L'étude du comportement sous irradiation semble avoir mis en évidence pour tous les composés une loi de disparition des doubles liaisons acryliques en fonction du logarithme de la dose d'irradiation dont il nous a été difficile de donner une interprétation théorique poussée. L'évolution du taux d'insoluble ne nous a également fourni que peu de renseignements intéressants.

La rupture des assemblages adhésifs irradiés et leur comparaison a par contre, montré que dans le domaine pratique les résines synthétisées et plus particulièrement le produit de condensation du Bisphénol A sur l'acrylate de glycidyle présentaient pour des doses d'irradiation acceptables, des performances tout à fait comparables aux résines polyépoxydes sans avoir les inconvénients inhérents à l'incorporation des durcisseurs chimiques classiques.

Nous pensons donc avoir mis au point des produits de base méritant une étude technologique plus complète en incorporant, en particulier, d'autres comonomères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - L. SHECHTER, J. WYNSTRA et R. KURKJY
Ind. Eng. Chem. 48, 94 (1956)

(2) - W.R. FEAIRHELLER, J.E. KATON
Spectrochemica acta, Vol. 23A - p. 2275-2232 (1967)

(3) - C. JUNG et W. KLEEBERG
Kungstoffe Dtsch 51 n° 11 - 714-5 (Nov. 1961)

(4) - SERBOLI
Schw. Archv. n° 2 - 29 - 41 (1966)

(5) - H. DANNENBERG et W.R. HARP
Shell Dev^{nt} Co Anal. Chem. 28 - p. 86 (1956)

(6) - K. DEMMLER
Kungstoffe - 55 - 11 - 840 - 2 (1965)

(7) - F.B. ALVEY
Journal of paint technologie - 42, 540, 48-54 (1970)

(8) - SZYMANSKI
Interpreted infra red spectra - Part. I, II, III - Plenum press, New (1964)

(9) - HASLAM, H.A. WILLIS
Identification and analysis of plastics - London iliffe books Ltd (1965)

(10) - John G. ERICKSON
Polymerizing glycidyl compounds - US 2, 556, 075 - June 5 1951

(11) - John G. ERICKSON
Glycidyl ester - US 2, 567, 842, Sept. 11 1951

(12) - AA. BERLIN, G.L. POPOV et T.A. MAKAROVA
Vysokomolekularnye Soefineya 1, 962-5 (1959)

(13) - J. MACBAIN
Report of DSIR, London, 1922, 1927, 1932

.../...

(14) - N.A. de BRUYNE -
The Aircraft Engineering 30, n° 19, 51 (1939)

(15) - N.A. de BRUYNE
J. of Scientific Instruments 24, n° 2, 29 (1917)

(16) - A.D. MACLAREN et G. HOERICHTER
Paper trade J, 125 (1947)

(17) - A.D. MACLAREN - R.RAGER et H.MARK
J. Polymer Sc. 463 (1951)

(18) B.V. DERIAGHIN et N.A. KRATOVA
Dokl. Akad. Bauk n° 61 - 819 (1918)

(19) - S. SKINNER, R.SAVAGE et J.RUTZLER
J. Appl. Phys. 24, 438 (1953)

(20) - N.A. KRATOVA et L.P. MOROZOVA
Dokl. Akad. Nauk. n° 127 - 141 (1959)

(21) - B.V. DERIAGHIN et V.P. SMILGA
3° Congrès sur les produits tensio-actifs, Cologne (1960)

(22) - N.A. KRATOVA et L.P. MOROZOVA
Colloid J. 24, 473 (1962)

(23) - SS. VOYUTSKI et V.L. VAKULA
J. Appl. Polymer Sc. 7 - 475 - (1963)

(24) - J. ZHUKOV et S. TALMUD
J. Rubber Ind. 1002 (1935)

(25) - D. JOSEFOWITZ et H. MARK
India Rubber World 106 - 33 (1912

(26) - S. VOYUTSKI
Uspehii Himii 18,119 (1919)

(27) - S. VOYUTSKI et V. ZAMAZH
Dokl. Akad. Nauk. n° 81 - 63 (1951)

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université de

BORDEAUX I